Der gegenwärtige

Mansfelder Kupferhüttenprozess

und

über neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Wismuth und Antimon im Handelskupfer.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ROSTOCK

vorgelegt von

Paul Jungfer,
Hütteningenieur
aus Tentschel, Kreis Liegnitz.

Berlin, im August
1887.

Referent:
Professor Dr. Jacobsen.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Der gegenwärtige Mansfelder Kupferhüttenprozess.

Seite.

Einleitung 1

A. Das Brennen der geförderten Kupferschiefer 5

B. Das Verschmelzen der gebrannten Schiefer im Gebläse-Schachtofen auf Kupferrohstein (Roharbeit) 11

C. Das Abrösten des Kupferrohsteines 21

D. Concentriren des gerösteten Rohsteins auf einen 75 % Kupfer haltenden Concentrationsstein (Spurarbeit) . . 23

E. Die Verarbeitung der entsilberten Spursteinmehle auf metallisches Kupfer (Raffinirprozess) 26

F. Die Verarbeitung der Raffinirkrätzen 37

G. Die Bestimmung der Schmelzwürdigkeit der gelieferten Kupferschiefer 40

II. Ueber neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Wismuth und Antimon im Handelskupfer.

Einleitung 42

1. Bestimmung des Wismuth 46

2. Bestimmung des Antimon 48

I.

Der gegenwärtige Mansfelder Kupferhüttenprozess.

Einleitung.

Als man im Anfange des 13. Jahrhunderts (nach Spangenberg im Jahre 1199) mit dem Abbau des das ganze Harzgebirge bandförmig umziehenden Kupferschieferflötzes begann, da entstanden entlang des winzigen Wipperthales viele kleine Hüttenanlagen, welche die geförderten Schiefer zu Gute machen sollten. Auf der einen Hütte schmolz man und zwar in den alten Krummöfen, auf der anderen wurde geröstet, auf der dritten concentrirt, auf der vierten das Kupfer gar gemacht, kurz auf jedem Werke wurde meist nur eine einzige Operation verrichtet. Der Betrieb war also kein centralisirter, sondern erstreckte sich auf eine grosse Anzahl von Werken; das Erz musste, bevor fertiges Kupfer daraus entstand, alle diese einzelnen Stationen durchlaufen. Dies geschah wohl hauptsächlich um die Wasserkraft der Wipper genügend auszubeuten, deren Gefälle nicht bedeutend genug war, um an einem einzigen Orte alle die verschiedenen Stadien des Betriebes zweckmässig verrichten zu können. Wie anders sollte man auch in damaliger Zeit die nöthigen Gebläse und andere maschinelle Vorrichtungen praktischer in Betrieb setzen! Eine entsetzliche Qual war für den Hüttenmann ein strenger Winter; die Wasser froren ein, der Betrieb musste unterbrochen werden und erst im Frühjahre wieder konnte mit der Verarbeitung der inzwischen angehäuften Schiefervorräthe begonnen werden.

Wie ganz verändert nun sieht es heutzutage in dieser Gegend aus! Mächtige Centralhüttenwerke erblickt man an Stelle jener zerstreuten kleinen Anlagen, Dampfmaschinen von riesigen Dimensionen ersetzen jene vielen Wasserkraft-Maschinen der vorigen Jahrhunderte und verrichten vollständig unabhängig von den verschiedenen Jahreszeiten ihren Dienst.

Die Werke sind durch Eisenbahnen mit den Schächten, von denen sie ihre Schiefer beziehen und unter sich verbunden, ein Faktor, der für die ökonomischen Verhältnisse eines Hüttenwerkes so sehr wesentlich ist, denn die massenhaften Fuhrwerke, mit denen früher der gesammte Brennmaterialbedarf nach den Werken und die Hüttenprodukte nach den Bahnhöfen transportirt werden mussten, verursachten bedeutende Kosten und einen grossen Aufwand von Zeit und Arbeitskräften.

In welch' grossartigem Massstabe die Gewerkschaft in der Neuzeit den Berg- und Hüttenwerksbetrieb erweitert hat, ist daraus ersichtlich, dass bei Verarbeitung von Kupferschieferflötzen, die nur 8—20 cm mächtig und durchschnittlich nur 2—3 % Kupfer und 0,008—0,012 % Silber enthalten, die Produktion im Jahre 1882

11691,057 Tonnen = 233821 Centner Raffinadkupfer,
62708 kg Feinsilber,
15697 Tonnen = 313940 Centner Schwefelsäure

aufwies.

Der Bergbau bewegt sich gegenwärtig zwischen den Städten Eisleben, Leimbach, Hettstedt und Gerbstedt, sowie in dem ehemaligen Amtsbezirke Sangerhausen bei den Ortschaften Lengefeld, Wettelrode und Pölsfeld, beziehungsweise in dem Mansfelder See-, dem Mansfelder Gebirgs- und dem Sangerhäuser-Kreise. Die Hüttenwerke, welche die geförderten Miener verarbeiten, sind:

1. Die Kupferkammerhütte bei Hettstedt (Roh-, Röst- und Spurhütte).
2. Die Gottesbelohnungshütte ebendaselbst (Entsilberungs-Anstalt und Kupferhütte).
3. Die Saigerhütte ebendaselbst (Kupferhütte).

4. Die Eckardtshütte bei Leimbach (Roh-, Röst-, Spur-Hütte).
5. Die Kochhütte bei Helbra (Rohhütte).
6. Die Krughütte bei Eisleben (Rohhütte).

Im Laufe der Zeiten haben die Mansfelder Hüttenprozesse gemäss dem jeweiligen Stande der Wissenschaft die verschiedensten Stadien durchlaufen. Gerade hier ist man stets bemüht gewesen Fortschritte im Gebiete des Kupferhüttenwesens zu machen und Erfindungen und Entdeckungen, wenn sie irgend erspriesslich für den Betrieb sein konnten, zu probiren und durchzuführen. Dass man sich auch gegenwärtig mit dem Stande der einzelnen Prozesse noch nicht zufrieden giebt, das zeigen die verschiedenen Versuche, die auf den einzelnen Werken angestellt werden, sei es nun um den Kupferrohstein behufs der Concentration zu entzinken, sei es zu probiren, welcher von den vielen verschiedenen Schmelzöfen am vortheilhaftesten arbeitet, oder ob es ökonomischer ist, mit kaltem oder heissem Winde zu blasen und Anderes mehr.

Der Mansfelder Hüttenprozess in seinen verschiedenen Theilen ist schon vielfach in den technischen Zeitschriften besprochen worden, doch fehlt es gegenüber den vielen zerstreuten Mittheilungen bisher noch an einer Zusammenstellung, welche in umfassender Weise die theoretischen und praktischen Prinzipien, auf denen gegenwärtig der Betrieb basirt, darlegt. Ich hielt es deshalb für angezeigt, diese in der Literatur vorhandene Lücke auszufüllen.

Im Folgenden werde ich nun die einzelnen Phasen des Mansfelder Kupferhüttenbetriebes nach ihren theorethischen und praktischen Grundlagen beschreiben und erläutern, gleichzeitig aber auch zu zeigen versuchen, welche Schritte für eine weitere Entwickelung zu thun sind, namentlich was die durch eine zweckmässig ausgeführte Entzinkung des Rohsteins zu erreichenden Vortheile betrifft.

Meine Arbeit wird behandeln:

A. Das Brennen der geförderten Kupferschiefer;
B. Das Verschmelzen der gebrannten Schiefer im Gebläse-Schachtofen auf Kupferrohstein (Roharbeit);

C. Das Abrösten des Kupferrohsteins;
D. Das Concentriren des gerösteten Rohsteins auf einen 75 % Kupferhaltenden Concentrationsstein (Spurarbeit);
E. Die Verarbeitung der entsilberten Spursteinmehle auf metallisches Kupfer (Raffinirprozess).
F. Die Verarbeitung der Raffinirkrätzen;
G. Die Bestimmung der Schmelzwürdigkeit der gelieferten Kupferschiefer.

A. Das Brennen der geförderten Kupferschiefer.

1. Die Zusammensetzung der Schiefer und ihre chemische Veränderung beim Brennen.

Das Mansfelder Kupferschieferflötz, das unterste Glied der Zechsteinformation, ist ein bituminöser Mergelschiefer und besteht aus einem Gemenge von kieselsauren und kohlensauren Erden, unter denen Thonerde und kohlensaure Kalk-Erde vorherrschen, Quarz und eingesprengten Schwefelmetallen. Daneben sind Oel- und Theerarten, welche den Schiefern ihre schwarze Färbung verleihen, vorhanden. Die Zusammensetzung der Schiefer ist je nach der Flötzlage und selbst an den einzelnen Stellen desselben Flötzes sehr verschieden. Als feststehende Regel dürfte anzunehmen sein, dass die unteren Lagen des Flötzes die kieselsäure- und bitumenreichsten sind, die oberen, die sogenannten „Dachberge“ dagegen den höchsten Gehalt an kohlensaurer Kalkerde zeigen und dass in demselben Maasse wie diese abnimmt die ersteren Bestandtheile zunehmen. Der Gehalt an Schwefelmetallen, sowie ihr Auftreten ist sehr verschieden; man findet Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies, Schwefelkies, auch Bleiglanz, Zinkblende und Rothnickelkies in variablen Mengen und in verschiedenen Flötzlagen ganz unregelmässig vertheilt.

Die nachstehenden, dem Analysenbuch des gewerkschaftlichen Laboratoriums zu Eisleben entnommenen Ana-

lysen zeigen, wie sehr die Zusammensetzung der Schiefer wechselt.

	a. %	b. %	c. %	d. %
Kieselsäure	38,62	32,78	33,15	29,22
Thonerde	15,81	11,28	12,90	11,76
Kalk	10,71	14,31	14,39	12,66
Magnesia	4,60	4,53	2,32	2,25
Kohlensäure	7,16	13,51	10,47	9,43
Eisen	1,91	0,85	3,31	2,97
Kupfer	2,09	2,93	2,90	2,88
Silber	0,014	0,010	0,016	0,021
Schwefel	3,19	3,96	2,15	4,97
Glühverlust	14,73	14,07	9,89	17,21

In Spuren: Zink, Blei, Mangan, Nickel, Kobalt, Vanadin, Molybdän.

a. und b. Analysen von Schiefern der Ottoschächte bei Eisleben.

c. Desgl. vom Ernstschachte bei Helbra.

d. Desgl. vom Glückhilfschachte bei Hettstedt.

Bei dem Schieferbrennen gehen mit den einzelnen Bestandtheilen nun folgende Zersetzungen vor. Die Kohlenwasserstoffe verbrennen zu Kohlensäure und Wasser, welche gemeinsam mit der aus den Karbonaten stammenden Kohlensäure entweichen. Also

$$C_2 H_4 + 6 O = 2 CO_2;\ 2 H_2 O \text{ etc.}$$

$$Ca CO_3 = Ca O;\ CO_2 \text{ etc.}$$

Die entstandene Kalkerde sintert — wenigstens ist das im Innern der Haufen, wo eine ziemlich hohe Temperatur herrscht, der Fall — mit dem sich reichlich vorfindenden Quarz zusammen, es entstehen Kalksilicate von den verschiedensten Silicirungsstufen, z. B.

$$2 Ca O + Si O_2 = Ca_2 Si O_4$$

$$Ca O + Si O_2 = Ca Si O_3$$

$$Ca O + 2 Si O_2 = Ca Si_2 O_5 *)$$

Dieser letzte Vorgang ist von grosser Wichtigkeit, insofern kieselsaure Kalkerde der Hauptbestandtheil der Rohschlacke ist, denn bei dem Rohschmelzen beabsichtigt man eben zwischen

*) Ist wohl seltener.

beiden Bestandtheilen eine vollständige Verbindung herbeizuführen. Es findet also schon beim Schieferbrennen eine Vorbereitung zur Schlackenarbeit und so eine wesentliche Erleichterung der Roharbeit statt.

Die kieselsaure Thonerde und die kieselsauren Alkalien erleiden keine Veränderungen.

Anders aber ist es mit den Schwefelmetallen. Denken wir uns die folgenden Sulfurete

$$Pb\ S$$
$$Zn\ S$$
$$Fe\ S_2$$
$$Cu_2\ S$$
$$Cu\ Fe\ S_2$$
$$Cu\ Fe\ S_3$$
$$Ni\ As$$

in einer mit reducirenden Gasen geschwängerten Atmosphäre erglühen, so ist wohl ausser dem Kupferglanz der Bleiglanz das einzige Schwefelmetall, das keine Zersetzung erleidet.

Zinkblende ($Zn\ S$) wird theilweise in ihre Bestandtheile zerlegt werden, die letzteren orydiren sich aber an der Oberfläche der Haufen, wo genügend Luftzutritt ist. Das entstehende Zinkoxyd sieht man dort als gelbes Pulver abgelagert, vermischt mit Schwefel, denn nur ein Theil dieses letzteren verflüchtigt sich als schweflige Säure oder wird weiter zu Schwefelsäure oxydirt, die dann auf freie Basen, namentlich Kalkerde einwirkt.

Der Schwefelkies ($Fe\ S_2$) zerfällt bei dem Erhitzen in Einfachschwefeleisen ($Fe\ S$) und freien Schwefel, ersteres erleidet keine weitere Veränderung.

Die übrigen Kupfererze wie Kupferkies ($Cu\ Fe\ S_2$) und Buntkupfererz ($Cu_3\ Fe\ S_3$) zerfallen in Halbschwefelkupfer ($Cu_2\ S$) mit variablen Mengen von Einfachschwefeleisen und geben so den Hauptbestandtheil des später darzustellenden Kupferrohsteins:

$$2\ Cu\ Fe\ S_2 = Cu_2\ S;\ 2\ Fe\ S;\ S.$$
$$2\ Cu_3\ Fe\ S_3 = 3\ Cu_2\ S;\ 2\ Fe\ S;\ S.$$

Ein kleiner Theil von Halbschwefelkupfer und Einfachschwefel-

Eisen wird durch Oxydation eine weitere Veränderung erleiden, indem sich schwefelsaure Salze bilden, die, wenn die Hitze ausreichend ist, in Oxyde zerfallen. Diese Zersetzung macht sich namentlich in den obersten Schieferschichten, die dem Luftzuge ausgesetzt sind, geltend; man sieht dort oft schöne Krystalle dieser Salze. Im Inneren der Haufen, wo stets reducirende Gase vorhanden sind, tritt diese Reaction nicht ein.

Es findet also beim Schieferbrennen nicht nur eine theilweise Vorbereitung zur Schlackenbildung, sondern auch eine solche zur Steinbildung statt, d. h. es bilden sich hier schon die Materialien, die erst im Hochofen durch Uebergang in den flüssigen Agregatzustand Gelegenheit finden, sich zu vereinigen und vermöge ihrer grösseren Schwere von der Schlacke zu trennen. Dieser Vortheil, der bei flüchtiger Betrachtung des Prozesses leicht übersehen wird, ist für die Roharbeit von entschieden günstigem Einflusse und nächst der Entfernung des Bitumens der wesentlichste Zweck des Brennens. Ein mehr mechanischer Nutzen besteht in dem „Sintern und Backen der Kläre (Schieferklein)“, wodurch ein Versetzen der Schmelzöfen vermieden wird. Jedoch kann das Sintern sehr unangenehm werden, wenn die Temperatur des Rösthaufens zu hoch steigt, so dass, wie dies bei sehr starkem Winde oder Luftzuge in Folge zu schneller Verbrennung der Fall ist, der entstandene Kupferstein zu schmelzen beginnt. Es bilden sich dann grosse feste Klötze, die für den weiteren Betrieb zu unhandlich, später mit vieler Mühe zerschlagen werden müssen. Ausserdem verschlackt sich hierbei leicht Kieselsäure mit oxydirtem Kupfer, dessen Wiedergewinnung bei dem folgenden Schmelzprozess noch besondere Zuschläge nöthig macht.

Wie angegeben wurde, ist die Entfernung des Bitumens der Hauptzweck des Schieferbrennens. Der Grund, warum dieser Prozess nicht mit dem nächstfolgenden, der Roharbeit, verbunden wird, liegt vorzüglich darin, dass die Verbrennung des Bitumens die Temperatur des Ofens herabziehen würde. Die Anzahl der für die Verbrennung desselben erforderlichen Wärmeeinheiten ist nämlich grösser als die Anzahl derjenigen,

welche durch die Verbrennung des Bitumens erzeugt werden. Man würde bei der Roharbeit gezwungen sein, die Kokssätze zu verstärken, der Prozess also wesentlich vertheuert werden. Viele Versuche haben diese Annahme bestätigt und noch täglich kann man wahrnehmen, dass der Schmelzprozess mit vorher gut gebrannten Schiefern billiger, besser und schneller von Statten geht als mit rohen oder schlechtgebrannten, also noch bitumenhaltigen.

Die für die Entfernung des Bitumens angewandte Methode der Haufenröstung ist eine bequeme und billige, ob sie aber auch die rentabelste ist, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht liessen sich die das Bitumen zusammensetzenden leichten nnd schweren Kohlenwasserstoffe mit Vortheil gewinnen. Man könnte die Schiefer ähnlich wie die Braunkohlen bei der Paraffingewinnung, in luftdichten eisernen Retorten erhitzen und die werthvollen Produkte abdestiliren.

Ein in dem gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben zu diesem Zweck angestellter Versuch lieferte aus einer Schieferprobe, die

1. 4,2 % Theer,
2. 1,7 „ Gase,
3. 3,5 „ Wasser,
4. 90,6 „ festen Rückstand

enthielt,

1,40 % leichtes Oel,
1,17 „ schweres Oel,
0,46 „ Paraffin und
1,17 „ Pech.

Der Gewichtsverlust bei dem Brennen beläuft sich auf 8—20 %. Die gebrannten Schiefer sind hellgrau, porös und klingend.

Nach Analysen von Berthier bestehen sie aus:

	a. %	b. %	
Kieselsäure	50,6	43,8	a. Analyse von Schiefern eines tieferen Flötzes.
Thonerde und Magnesia .	23,4	17,2	
Kalk	7,8	18,0	
Kupferoxyd	2,8	2,5	
Eisenoxyd	9,0	7,2	b. Eine solche von Dachbergen.
Schwefel	7,0	2,4	
Glühverlust	0,8	6,0	

Nach Grunow enthalten:

	Kieselsäure	Thonerde	Kalk
1. Schiefer von den unteren Revieren	49	15,31	18,10
2. „ „ „ mittleren „	49,2	16,00	15,6
3. „ „ „ oberen „	50,6	18,00	13,20

sowie verschiedene Mengen geschwefelten Kupfers und Eisens.

2. Von der praktischen Ausführung des Schieferbrennens auf den einzelnen Rohhütten.

Die Art der praktischen Ausführung des Schieferbrennens hat sich im Laufe der Zeiten wenig und wohl nur hinsichtlich der Grössenverhältnisse der Haufen geändert. Man röstet jetzt in 50—60 m langen Haufen von durchschnittlich 4 bis 6 Fuss Höhe, die in Folge ihres Bitumengehalts 4—5 Wochen „brennen“.

Betrachtet man in den verschiedenen Revieren die einzelnen abgerösteten Haufen, so macht man die Wahrnehmung, dass die der „unteren“ Reviere (Hettstedt, Leimbach) am meisten Klotzbildung zeigen, was mit dem höheren Bitumen- und Kläregehalt in Zusammenhang steht. Da nämlich durch das Schieferklein die Hitze im Innern der Haufen mehr zusammengehalten wird, so presst man in der Neuzeit die Kläre

mittelst Excenterpressen in Ziegelform und baut sie in das Innere der Haufen ein, natürlich unter Berücksichtigung der nöthigen Windkanäle. Bei den Schiefern mit sehr hohem Bitumengehalt wäre es entschieden zu empfehlen, die Haufen nur 3—4 Fuss hoch zu machen, die Röstung würde dann in entsprechend kürzerer Zeit beendet sein und die üblen Folgen der Klotzbildung könnten sich nicht in dem Maasse wie bisher geltend machen.

B. Das Verschmelzen der gebrannten Schiefer im Gebläse-Schachtofen auf Kupferrohstein (Roharbeit).

1. Theorie des Schmelzprozesses.

Durch das Verschmelzen der gebrannten Schiefer mit Koks in 6—7 m hohen Gebläse-Schachtöfen bezweckt man die erdigen Substanzen und die bei dieser Temperatur nicht reducirbaren Metalloxyde mit der vorhandenen Kieselsäure zu verschlacken und sie so von den niederschmelzenden Schwefelmetallen zu trennen. Diese Trennung, die auf dem verschiedenen spezifischen Gewichte von Schlacke und Schwefelmetallen beruht, ist um so vollkommener, je grösser die Differenz dieser Gewichte und je dünnflüssiger beide Produckte sind; sie erfolgt theils im Ofen selbst (Tiegelofen), oder ausserhalb desselben in einer Vertiefung (Spurofen). Der hierbei stattfindende metallurgische Prozess basirt auf folgenden chemischen Prinzipien. Durch die Verbrennung des Koks vor den Formen entsteht Kohlensäure, die bei dem Durchgange durch die darüber liegenden glühenden Koksschichten durch Kohlenstoffaufnahme in Kohlenoxyd übergeht. Letzteres strömt in Gemeinschaft mit dem unverändert bis zur Ofengicht auf-

steigenden Stickstoff und dem durch die Zersetzung von eingeblasenen Wasserdampf entstandenen Wasserstoffgas den herabsinkenden Schieferschichten entgegen und macht auf diesem Wege seine reducirenden Eigenschaften geltend. Die obersten Schieferschichten verlieren bei ihrem allmäligen Niedersinken zunächst ihr noch mechanisch enthaltenes Wasser und die Kohlensäure; im mittleren Ofenschachte gerathen sie ins Glühen, hier erfolgt die Reduction der schwefelsauren und der bei dem Brennen etwa entstandenen arsen- und antimonsauren Salze zu Schwefel- resp. Arsen- (Antimon-) Metallen; es gilt dies besonders für die nachstehenden Sulfate und Arseniate:

$$Fe\,SO_4 + 4\,CO = Fe\,S;\ 4\,CO_2$$
$$Zn\,SO_4 + 4\,CO = Zn\,S;\ 4\,CO_2$$
$$Cu\,SO_4 + 4\,CO = Cu\,S;\ 4\,CO_2$$
$$2\,Cu\,S = Cu_2\,S;\ S$$
$$Ni_3\,As_2\,O_8 + 8\,CO = Ni_3\,As_2{}^*);\ 8\,CO_2.$$

Auf die Sulfate folgen in der Reduktion die anwesenden Metalloxyde, besonders Zink- und Eisenoxyd, ersteres wird zu Metall, letzteres soll eigentlich nur zu Oxydul reducirt werden, doch entsteht bei der Höhe der Oefen und der in Folge dessen sehr langen Berührung mit reducirenden Gasen wohl immer etwas metallisches Eisen, welches zunächst auf Schwefelblei wirkt, so dass auch Bleidämpfe mit solchen von Zink entweichen und sich im Ofenschachte ansetzen.

Bei weiterem Herabsinken gelangen die Schichten nun in die Schmelzzone, in die Nähe der Formen, wo alle Hauptreactionen vor sich gehen. Die elektropositiven Körper ver-

*) Von Kobalt und etwaigen antimonsauren Salzen gilt dasselbe. Von welchem Arsenicirungsgrade das sich im Schmelzofen bildende Nickelarsenid ist, ist schwer zu sagen, da es von der jeweiligen Temperatur abhängt.

Bei den von mir hierüber angestellten Versuchen wurde Arsennickel (Ni As), wie im Hochofen, in reducirender Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen geglüht; es ergab sich bei jeder Steigerung der Temperatur ein Arsenverlust. Bei der höchsten Temperatur, welche ich zur Anwendung brachte, hatte der übrigbleibende Conus von Arsennickel die Zusammensetzung $Ni_6\,As$.

binden sich mit den elektronegativen nach den Gesetzen der chemischen Proportionslehre, die sauerstoffhaltigen zu Oxy-, die schwefelhaltigen zu Sulfosalzen. Auf die letzteren wirkt aber, obwohl sie von der hier auch in grosser Menge gebildeten Schlacke etwas geschützt werden, der Gebläsestrom oxydirend ein.

Halbschwefelkupfer unterliegt wegen seiner grossen Beständigkeit weniger diesem Einfluss, doch werden geringe Mengen desselben immer zersetzt, es entsteht neben schwefliger Säure Kupferoxydul, welches sich mit Kieselsäure zu Kupferoxydulsilicat verschlackt.

Letzteres wird leicht durch die anwesenden Schwefelmetalle von Eisen und Calcium wieder zersetzt. Durch gegenseitige Umsetzung bildet sich dann Halbschwefelkupfer und kieselsaures Eisenoxydul resp. Calciumoxyd. Das leicht oxydirbare Schwefeleisen wird zum grossen Theil vom Gebläsestrome zerlegt, das entstehende Oxydul geht in die Schlacke, während sich das unzersetzte Schwefeleisen mit dem schweren Halbschwefelkupfer vereinigt unter der Schlacke ansammelt.

Folgende Formeln erläutern diesen Vorgang:

Einfluss des Gebläsestromes auf die Schwefelmetalle von Kupfer und Eisen.

$$Cu_2\,S + 3O = Cu_2\,O;\ SO_2$$
$$Cu_2\,O + x\,Si\,O_2 = Cu_2\,O\ x\ (Si\,O_2)$$
$$Cu_2\,O,\ x\ (Si\,O_2) + RS = Cu_2\,S;\ RO\ x\ (Si\,O_2)$$
$$Fe\,S + 3O = Fe\,O;\ SO_2$$
$$Fe\,O + x\,Si\,O_2 = Fe\,O\ x\ (Si\,O_2)$$

Das vor die Formen gelangende Schwefelzink wird analog dem Eisen theilweise oxydirt, man bemerkt an dem Schlackenauge immer eine bläulich gelbe, von verbrennendem metallischen Zink herrührende Flamme; das unzersetzte Schwefelzink geht in den Stein, ein kleiner Theil desselben findet sich auch in der Schlacke neben Zinkoxyd.

Vom Schwefelblei gilt dasselbe.

Die Arsenmetalle von Nickel und Kobalt gehen als solche, ein geringer Theil aber im oxydischen Zustande in den Stein. Die in diesem Falle entweichende arsenige Säure findet sich in den Flugstaubkanälen vor. Das durch die Reduktion des schwefelsauren Calcium entstandene Schwefelcalcium wird

wieder oxydirt, deshalb sind bei der Rohschlackenanalyse meistens nur Spuren desselben nachzuweisen.

In der Schmelzzone vereinigen sich also die „oxydischen Bestandtheile“ zu einer flüssigen Schlacke, in der die Kieselsäure den saueren, Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul etc. die basischen Bestandtheile ausmachen. Der Silicirungsgrad schwankt zwischen Bi- und Trisilicat.*)

Nachstehende Analysen gaben die durchschnittliche Zusammensetzung der Rohschlacke an:

	a. %	b. %	c. %	d. %
Kieselsäure .	48,8	57,4	48,22	48,37
Thonerde . .	12,6	7,8	16,35	18,17
Kalk	19,4	23,4	19,29	19,50
Magnesia . .	3,0	0,8	3,23	3,02
Eisenoxydul .	12,8	7,5	10,75	5,89
Kupferoxyd .	—	0,3	0,75	0,23
Zink	1,4	2,0	1,26	3,57
Schwefel . .	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Fluor . . .	„	„	„	0,99
Summa . .	98,0	99,3	99,85	99,75

a. Analyse von Rohschlacke der Kupferkammerhütte.

b. Eine solche von Krughütte.

c. Aeltere Analyse von Kupferkammerhütte (nach Hoffmann).

d. Aeltere Analyse von Rohschlacke, wo Flussspath zugeschlagen (von Dürre).

Die Rohschlacke hat eine schwarze, von Eisenoxydulsilicat herrührende Farbe, ein glasiges obsidianartiges Aussehen und fliesst sehr streng. Bei sehr langsamem Abkühlen

*) Doch steht er letzterem am nächsten. Die Rohschlacke ist ein Doppelsilicat d. h. eine Verbindung von Monoxyd- mit Sesquioxydsilicat, als welch' letzteres hier nur das der Thonerde auftritt. Ob übrigens beide Glieder (Mono- und Sesquioxyd) auf derselben Silicirungsstufe stehen oder ob es Gemenge von Bi- und Trisilicaten sind, darüber existiren die verschiedenartigsten Ansichten. (Siehe die Citate in Kerl's allgemeiner Hüttenkunde, S. 257).

Nach Rammelsberg soll sich in diesen Schlacken Kieselsäure als solche (Quarz) vorfinden.

wird sie steinig und erlangt grosse Festigkeit; hierdurch ist sie ganz vorzüglich für die Temperschlackenfabrikation geeignet.*)

Vor 10—15 Jahren, als man Flussspath als Flussmittel benutzte, war die Schlacke spröde und hatte ein bläuliches Aussehen, sie erstarrte schnell und liess sich nicht tempern.**)

Man wendet jetzt Flussspath nur im äussersten Nothfalle an, z. B. wenn durch irgend welche Umstände die Schlacke sehr zähe fliesst und die Formen „dunkel" werden.

Niemals darf die Rohschlacke von kieselsaurem Kupferoxydul roth gefärbt erscheinen, denn dann ist der Ofengang ein fehlerhafter.***) Diese Erscheinung tritt besonders bei übersetztem Ofengange, sowie beim Verschmelzen geflossener Schiefer (Klötze) ein, denn bei letzteren hatte, wie schon oben erwähnt, ein kleiner Theil von Halbschwefelkupfer Gelegenheit, sich zu oxydiren und sich mit Kieselsäure zu verschlacken, es geschieht dies besonders in der letzten Periode des Brennens, wo die reducirenden Gase fehlen. Da das kieselsaure Kupferoxydul von Kohlenoxyd nicht angegriffen wird, der in der Beschickung enthaltene Schwefel aber nicht ausreicht, so muss man bei starker Klotzbildung noch besonders schwefelhaltige Zuschläge zuführen.

Auf der Kupferkammerhütte bringt man den fehlenden Schwefel in Gestalt von rohen Schiefern, die stark Schwefelkieshaltig sind, in die Beschickung; ein Zuschlag von reinem Schwefelkies thut natürlich noch bessere Dienste.†)

Die meisten Kupferverluste entstehen weniger durch Bildung von kieselsauerem Kupferoxydul als durch beigemengte Steintheilchen und können nur durch Vermeidung

*) Die Tempersteine fallen um so besser aus, je kieselsäurereicher das angewandte Schlackenmaterial war.

**) Silicirungsgrad zwischen Singulo- und Bisilicat.

***) Ueber den Gehalt der Rohschlacken an Kupferoxydul s. Bergw. Fr. Bd. I. pag. 100.

†) Also dies allein ist der Grund, warum man auf der Kupferkammer rohe Schiefer zuschlägt, und nicht, wie Viele irrthümlich meinen, um mehr Gichtgase zu erhalten.

einer sehr strengflüssigen Schlacke, die das gehörige Aussaigern der Schwefelmetalle nicht zulässt, vermieden werden.

Der durchschnittliche Gehalt an Kupferoxydul in der Schlacke beträgt 0,2—0,3 %; letztere oberste Grenze darf nicht überschritten werden.

2. Betrachtungen über den fallenden Kupferrohstein.

Der Rohstein hat ein eisengraues bis bläulich weisses Aussehen (Blaustein der Engländer), je nachdem sein Kupfergehalt geringer oder grösser ist. Durchschnittlich beträgt derselbe 30—45 %. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 4,70 und 4,80, das der Rohschlacke zwischen 2,5 und 3,0.*) Ist viel Schwefelzink vorhanden, namentlich gilt das von dem Rohstein der Kupferkammerhütte, so zeigt derselbe helle blanke Bahnen, wie man sie in grösserem Maassstabe beim Spiegeleisen beobachtet. Merkwürdig ist das Auftreten von haarförmigen Kupferkrystallen in den Höhlungen. Sie zeigen sich hauptsächlich in einem 40—50 % kupferhaltigen Stein, weniger bei einem höheren, gar nicht bei einem niedrigeren Kupfergehalte. Ihr Auftreten ist ferner, wie ich mich überzeugt habe, von der Dauer des Erkaltens des Rohsteins abhängig. Sie erscheinen nämlich nur dann, wenn man den Rohstein in Töpfe fliessen lässt, wo das Erkalten allmälig von Aussen nach Innen stattfindet und sich so im Innern Höhlungen bilden können, äusserst selten dagegen, wenn der flüssige Stein in flache Betten abgestochen wird, wo er ganz plötzlich erkaltet. Scheerer erklärt diesen Vorgang durch die Annahme, dass neben dem Halbschwefelkupfer ($Cu_2 S$) auch Halbschwefeleisen ($Fe_2 S$) vorhanden ist, welches schneller erstarrt und infolge des Bestrebens in Einfachschwefeleisen überzugehen, einem Theile des noch flüssigen Halbschwefelkupfers den Schwefel entzieht

$$(Fe_2 S + Cu_2 S = 2 Fe S; Cu_2).$$

*) Vergl. Rammelsberg's Met., S. 224.

Grützner*) schiebt im Gegensatze dazu das Ausblühen des Kupfers einem Gehalte des Rohsteines an Kupferoxydul zu, welches auf Einfachschwefeleisen in der Weise wirken soll, dass neben schwefliger Säure und Halbschwefeleisen metallisches Kupfer entsteht

$$(2\,Cu_2\,O + 2\,Fe\,S = 2\,Cu_2;\ Fe_2\,S;\ SO_2).$$

Eine noch andere Erklärung wird von Plattner in den „metallurgischen Röstprozessen“ gegeben.

Der Mansfelder Kupferrohstein ist im Wesentlichen als ein Salz anzusehen, in welchem Halbschwefelkupfer ($Cu_2\,S$), bei armen Steinen auch Halbschwefeleisen ($Fe_2\,S$) die Basis und Einfachschwefeleisen ($Fe\,S$) die Säure ist. Bei Steinen von 40—45 % Kupfer stellt $Cu_2\,S + Fe\,S$, bei ärmeren m $(Cu_2\,S + Fe\,S) + (Fe_2\,S + Fe\,S)$ seine Formel dar.

Die Untersuchung des Rohsteins, wie er gegenwärtig auf den einzelnen Hütten fällt, ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel	27,5	25,5	26,0	26,7
Kupfer	31,64	43,80	37,36	43,83
Silber	0,156	0,21	0,17	0,26
Blei	1,06	0,75	1,13	0,75
Eisen	27,54	20,53	26,24	21,48
Nickel	0,49	0,36	0,47	0,49
Kobalt	0,12	0,03	0,04	0,13
Zink	8,73	4,48	5,87	3,01
Silicium	1,56	1,78	1,16	1,62

I. Rohstein von Kupferkammerhütte.
II. Solcher von Krughütte.
III. „ „ Eckardthütte.
IV. „ „ Kochhütte.

Das an 100 fehlende besteht aus kleinen Mengen von

$$Al_2\,O_3,\ Ca\,O,\ Mg\,O,\ As\ \text{etc.}$$

Der Rohstein findet sich selten im krystallisirten Zustande vor, doch zeigen sich bisweilen auch Krystalle, welche Combinationen von Oktaedern und Hexaedern des regulären Systems sind. Diese Krystalle, die vielfach, namentlich von

*) Vergl. dessen Augustin'sche Silberextraction.

Rammelsberg, untersucht sind, entsprechen fast genau der Zusammensetzung von 1 Mol. Cu_2S auf 1 Mol. FeS.

	I.*)	II.	III.**)
Schwefel	26,76	28,7	25,52
Kupfer	47,2	43,6	47,6
Eisen	19,6	23,4	21,5
Zink	4,09	3,45	1,64
Nickel	nicht bestimmt	nicht bestimmt	2,22
Kobalt	„	„	
Blei	„	„	0,46

I und III entsprechen fast genau obiger Formel.

Der Gehalt an Kupfer ist in den Mansfelder Rohsteinen ein verhältnissmässig sehr hoher, denn es ist Regel beim Kupfererzschmelzen die Beschickung so einzurichten, dass der Stein nicht über 35 % Kupfer enthält. Sicher würden hier, wenn man diesen Grundsatz berücksichtigte, die Rohschlacken ärmer ausfallen.

3. Nebenprodukte der Roharbeit.

a. Eisensauen.

Dies sind Ansätze auf der Ofensohle, deren Hauptbestandtheil metallisches Eisen ist. Sie sind im Betriebe sehr unerwünschte Gäste, weil sie den Stich versetzen oder den Schmelzraum verengen. Bei ihrer Bildung spielt die Höhe und Zustellung der Oefen eine wesentliche Rolle, auf die ich später noch zurückkomme. Sehr interessant sind dieselben in chemischer Beziehung. Heine hat, wie die nachfolgenden von ihm ausgeführten Analysen zeigen, nachgewiesen, dass sie***) Verbindungen des Eisens, Kupfers, Nickels, Kobalts etc. mit electronegativen Körpern wie Molybdän, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff etc. sind.

*) I. II. Rammelsberg, Metallurg. S. 224.

**) III. Ausgeführt von Klette.

***) Andere Analysen von Eisensauen aus Mansfelderhütten siehe übrigens Erdmann, Journal f. prakt. Chemie IX., 177.

	a.	b.
Kohlenstoff	0,48	0,38
Schwefel	0,92	2,06
Phosphor	2,27	1,25
Silicium	0,39	0,35
Molybdän	10,19	9,97
Eisen	74,60	76,77
Nickel	1,28	1,15
Kupfer	4,02	3,40
Mangan	0,01	0,02
Zink	Spuren	
Vanadin*)	„	
Silber	„	
Arsen	2,47	1,40
Kobalt	3,07	3,25

a. eine feinkörnige, b. eine grobkörnige Eisensau.

b. Ofenbruch.

Man versteht darunter die an den Schachtwänden des Ofens sich bildenden Ansätze. Sie bestehen hauptsächlich aus geschwefeltem und oxydischem Zink, aus Schieferpartickelchen und feiner Kokskläre. Ein regelrechter Ofengang erfordert, dass sie von Zeit zu Zeit abgebrochen werden (das „Ausstufen“ der Oefen).

c. Gichtgase.

Die Zusammensetzung der Gichtgase nach Volumenprozenten wird durch nachstehende von mir ausgeführte Analysen veranschaulicht:

	a. %	b. %
Kohlensäure	10,8	15,0
Sauerstoff	0,4	0,1
Kohlenoxyd	16,8	14,0
Stickstoff	72,0	70,9

a. (von solchen auf Krughütte),
b. (von solchen auf Kupferkammerhütte).

*) Ueber ihren Vanadingehalt siehe Karsten, Arch. 2 R. XVI. 367.

Dieselben werden aus der Ofengicht behufs weiterer technischer Verwendung theils vertikal, theils horizontal abgeleitet. Man führt sie, nachdem sie von dem mitgerissenen Flugstaube gereinigt sind, unter die Dampfkessel, wo sie unter Luftzutritt verbrennen und so die für die Dampferzeugung nöthige Wärmemenge liefern.

4. Von der praktischen Ausführung des Schmelzprozesses auf den einzelnen Rohhütten*).

Eine auffallende Erscheinung auf den Mansfelder Rohhütten ist die, dass fast jede eine andere Ofenconstruction aufweist. Bald wechselt die Gestalt des Verticalschnittes, bald die Art der Zustellung, die Höhe oder die Anzahl der Formen. Diese Verschiedenartigkeit hat ihren berechtigten Grund.

Wie die S. 6 angegebenen Analysen zeigen, sind nämlich die Schiefer der verschiedenen Reviere durchaus ungleich zusammengesetzt; während die der oberen (Eisleben) einen grösseren Gehalt an Kieselsäure und einen geringeren an Eisen zeigen, sind die der unteren Reviere kieselsäureärmer, aber bedeutend eisenreicher. Eine Folge davon ist, dass man in Eisleben mit hohen Oefen und heissem Winde schmilzt — denn die Bildung von Eisensauen ist hier gering —, während man im Hettstädter Reviere wegen des hohen Eisengehalts niedrige Oefen und kalten Wind anwenden muss. Sehr unangenehm wirkt der Umstand, dass mit der Abnahme des Eisengehalts in den Schiefern eine Zunahme des Zinkgehalts verbunden ist, was stets eine Verringerung der Ofenhöhe bedingt. Der Theorie nach sollte zwar ein Gebläseofen so hoch sein, dass die aus der Gicht abziehenden Gase die Temperatur der Atmosphäre haben. Allein der Umstand, dass dann erstens das gesammte Eisen reducirt werden

*) Die Beschreibung der verschiedenen Oefen und Apparate siehe Kerl's Metallhüttenkunde.

und ausserdem zweitens keine Spur Zink mit den Gichtgasen weggehen würde, macht es unmöglich, diese ideale Ofenconstruction anzuwenden.

C. Das Abrösten des Kupferrohsteins.

Das Rösten des Rohsteins ist eine Vorbereitungsarbeit für den folgenden Prozess der Steinconcentration und hat eine theilweise Entfernung des Schwefels zum Zweck. Eine Anreicherung des Kupfers im Rostgut nämlich ist nur dann möglich, wenn ein Theil des Schwefeleisens, welches ja neben Halbschwefelkupfer den Hauptbestandtheil des Steines ausmacht, auf irgend welche Weise beseitigt wird. Dies geschieht nicht durch einen einzigen Prozess, sondern beide Bestandtheile des zu eliminirenden Schwefeleisens werden nach einander entfernt; erst der Schwefel durch ein oxydirendes Rösten und darauf das Eisen durch oxydirendes Verschmelzen mit Kieselsäure.

Der Röstprozess wird nun ausgeführt in 3,2 m hohen, sich von unten nach oben zu erweiternden Schachtöfen, welche auf der Sohle einen Querschnitt von $1{,}35 \times 1{,}56 = 1{,}95$ qm und an der Gicht einen solchen von $1{,}50 \times 1{,}56 = 2{,}34$ qm haben. Die Luftzuführung erfolgt durch einzelne Oeffnungen in den 3 übereinander liegenden Arbeitsthüren oberhalb der Sohle; die sich bildenden Gase führt man durch einen gemeinschaftlichen Kanal nach den Bleikammern. Beim „Anhängen“ eines Röstofens wird der zuvor in Stücke von 30 bis 40 cc Inhalt zerschlagene Stein mit etwas Aschenkoks untermischt, später unterhält der verbrennende Schwefel allein die Röstung; die Hitze wird sogar so stark, dass man genöthigt ist, den rohen Rohstein mit schon halb gerösteten, etwa im Verhältniss von 100 : 85 zu mischen. Wenn man diese Mischung nicht vornimmt, so entsteht Klotzbildung, die

Schwefelmetalle schmelzen zusammen und verhindern dadurch ein genügendes Abrösten im Innern der Stücke. Der gute „spurreife“ Rost hat ein dunkles, etwas zusammengesintertes Aussehen, er wird ausgelesen („ausgehalten“), während der ungenügend abgeröstete noch einmal geröstet („durchgesetzt“) werden muss.

Theorie des Röstens.

Das Abrösten des Kupfersteins besteht im Wesentlichen in einer Zuführung von Sauerstoff zu glühenden Schwefelmetallen; diejenigen, welche zu ersterem die grösste Verwandtschaft haben, was aus der electrochemischen Spannungsreihe ersichtlich ist, werden zunächst oxydirt. Die Reihenfolge der hier in Betracht kommenden Schwefelmetalle ist

$$Mn\,S,\ Zn\,S,\ Fe\,S,\ Ni\,S,\ Co\,S,\ Cu_2\,S \text{ und } Ag\,S.$$

Die Sulfide von Zink und Eisen gehen zunächst in Sulfate über, welche zum Theil als solche im spurreifen Rost zu finden sind, zum grössten Theile aber erleiden sie eine weitere Zersetzung, es entstehen ihre Oxyde.

Kobalt und Nickel sind hauptsächlich als Arsenmetalle vorhanden, sie gehen in arsensaure Salze über; bei Anwesenheit von Schwefelkobalt und Schwefelnickel entstehen ebenfalls die Sulfate resp. Oxyde.

Aus Bleisulfid entsteht das Sulfat.

Halbschwefelkupfer ist zum grössten Theile als solches im Rost wiederzufinden, zum Theil unterliegt es aber doch dem oxydirenden Einflusse, denn man findet Kupfersulfat, Kupferoxydul und auch Spuren von Kupferoxyd.

Schwefelsilber verändert sich beim Rösten in den „Kilns“ gar nicht.

Die Oxydation schreitet von der Oberfläche der einzelnen Stücke nach dem Inneren zu und ist Anfangs eine direkte d. h. der Sauerstoff wirkt als solcher auf die Schwefelmetalle. Sobald sich aber um jedes einzelne Stück eine dicke Kruste von Oxyd gebildet hat, durch die der Luftzutritt nach dem Innern gehindert wird, erfolgt die Oxydation auf indirektem

Wege, indem die (durch Sauerstoffaufnahme aus schwefliger Säure) gebildeten Schwefelsäuredämpfe die Oxydschicht durchdringen und so die Zersetzung bewerkstelligen. Bei einem richtig geleiteten Röstprozess muss der spurreife Rost noch etwas mehr Schwefel enthalten als zur Bildung von Halbschwefelkupfer erforderlich ist; dies sind ca. 10 %. Ist der Schwefelgehalt ein beträchtlich höherer, so verschlackt sich beim folgenden Spuren zu wenig Eisen, der Spurstein würde zu „niedrig", ist er aber beträchtlich geringer, so entstehen bedeutende Kupferverluste durch Verschlackung und der Stein fällt zu „hoch" aus.

Eine zweckmässige Ausführung des Röstprozesses ist also Hauptbedingung für das Gelingen der nun folgenden Spurarbeit.

D. Das Concentriren des gerösteten Rohsteins auf einen 75 % Kupfer haltenden Concentrationsstein (Spurarbeit).

Das „Spuren" hat den Zweck den Kupfer- und Silbergehalt im gerösteten Stein auf ein kleineres Haufwerk zu concentriren, ausserdem sollen die für die darauf folgende Entsilberung schädlichen Beimengungen von Zink, Blei und Arsen möglichst entfernt werden. Es wird ausgeführt in einem Flammofen durch Zusammenschmelzen des gerösteten Steins mit Kieselsäure. Bei dem beginnenden Schmelzen wirkt das im eingesetzten spurreifen Roste in reichlicher Menge vorhandene Eisenoxyd als starke Basis auf die fein vertheilte Kieselsäure, es entsteht eine flüssige Schlacke, hauptsächlich aus Eisenoxydulsilicat bestehend, welche zum grössten Theile alle anderen vorhandenen Metalloxyde aufnimmt. Die Schwefelmetalle erleiden Anfangs bei der reducirenden Atmosphäre keine Zerlegung, bei zunehmender Hitze

beginnt aber Einfachschwefeleisen auf das vorhandene Kupferoxydul und wenn metallisches Kupfer vorhanden ist, auch auf dieses zersetzend einzuwirken; es entsteht Halbschwefelkupfer und Eisenoxydul, welches letztere sich wieder verschlackt.

Die Schwefelmetalle von Kupfer, Silber, Eisen etc. sammeln sich unter der Schlacke und trennen sich beim Abstechen der vollständig geschmolzenen Massen infolge ihres höheren specifischen Gewichts von ihr.

Was das Arsen anbelangt, so geht dasselbe in Form von arsensaurem und Arsennickel resp. Kobalt, fast ausschliesslich in den Concentrationsstein, nur ein kleiner Theil oxydirt sich und verflüchtigt sich als arsenige Säure, die man in dem im unteren Theile des Schornsteins sich ansammelnden Flugstaube findet.

Ein sehr unangenehmer Gast bei der Spurarbeit ist das Zink; dasselbe geht nur in geringer Menge in den Stein, hauptsächlich aber als Schwefelzink in die Schlacke und macht dieselbe „mussig“ und schwer, es bilden sich die sogenannten Skumnas*), welche einmal die Oxydation sehr verlangsamen, andermal sich sehr schwer von dem fertigen Spurstein separiren.

Ist der Zinkgehalt des Rohsteins wie auf Eckardthütte nur gering, so geht der Prozess gut von Statten, es bilden sich dann dünnflüssige Produkte von Stein und Schlacke, die sich schon im Ofen so separiren, dass bei dem Abstich reiner schlackenfreier Stein fliesst und erst die letzten Reste des Spursteines mit Schlacke vermischt sind.

Bei grossem Zinkgehalt auf der Kupferkammerhütte trennen sich die zinkreichen schaumigen Schlacken im Ofen nur sehr unvollständig vom Stein, so dass bei dem Abstich nur ein sehr kleiner Theil des Steines schlackenfrei abfliesst; die grösste Menge dagegen mit Schlacke vermischt ist. In ersterem Falle kann man den grössten Theil des Steines in flache eiserne Betten abstechen, wo er schnell in dünnen Scheiben erstarrt (Plattenstein). Im zweiten Falle dagegen muss man, um eine möglichst vollkommene Trennung des

*) S. Kerl's Metallhüttenkunde, S. 346. 124. 126.

Steins von der ihm in grosser Menge anhaftenden Schlacke zu bewirken, zum Abstechen (ca. 80 cm) hohe kegelförmige Töpfe anwenden, in welchen nur eine sehr allmählige Abkühlung stattfindet.

Die Art, wie man den Spurstein absticht, ist im Mansfeld'schen von der grössten Bedeutung. Die langsame Abkühlung in den Töpfen hat nämlich den Nachtheil zur Folge, dass sich bei einem solchen Steine feine mit dem Mikroskop deutlich erkennbare Kryställchen von metallischem Silber ausscheiden, welches bei dem darauf folgenden Ziervogel'schen*) Entsilberungsprozess vollständig verloren geht. Die grossen, früher gar nicht zu erklärenden Verluste, welche man bei dem Entsilbern nach genannter Methode beobachtete, haben nur in dieser Thatsache ihren Grund; man sollte daher Alles versuchen, um das Abstechen in Töpfe zu vermeiden, vor Allem also das Zink für den Prozess des Spurens unschädlich machen.

Die Bildung der Silberkrystalle lässt sich ganz analog den früher Seite 17 beschriebenen „Ausblühungen" von metallischem Kupfer im Rohstein erklären. Im Plattenstein ist es mir niemals gelungen derartige Krystalle aufzufinden.

Von der Entzinkung des Rohsteins.

Es ist schon lange das Bestreben des Mansfelder Hüttenmannes gewesen, das Zink für den Prozess des Spurens unschädlich zu machen. Umfassendere Versuche darüber hat man auf Kupferkammerhütte angestellt, doch verlautet nichts ob dieselben von irgend welchem praktischen Erfolg begleitet gewesen sind. Alle Experimente gründen sich auf eine Ersetzung des Zinks im flüssigen Rohsteinbade durch metallisches Eisen bei reducirender Atmosphäre; es soll sich Schwefeleisen bilden und Zink verflüchtigen.

Auch ich habe über diesen Punkt im Laboratorium einige Versuche vorgenommen. In einem geräumigen hessischen

*) S. Kerl's Metallhüttenkunde, S. 288.

Tiegel wurden 5 kg Rohstein mit 7,47 % Zinkgehalt in einem kleinen Gasofen schnell eingeschmolzen; das Bad wurde 20 Minuten lang bei reducirender Flamme sehr heiss gehalten und während dieser Zeit feine eiserne Spiralen und Bleche eingetaucht. Dieselben lösten sich ziemlich schnell, während Zinkdämpfe entwichen. Eine nach dem Erkalten genommene Durchschnittsprobe ergab eine Zinkabnahme von 1,23 %.

Derselbe Versuch wurde nun mit der Modification wiederholt, dass zugleich mit den eisernen Spiralen frische Birkenäste ins Bad eingetaucht wurden.

In Folge des aus letzterem mit Heftigkeit entweichenden Wasserdampfs entstand ein sehr heftiges Aufkochen und gefährliches Spratzen des Bades, aber auch eine heftige Rauchentwicklung, in welcher Zinkdämpfe deutlich zu erkennen waren. Dieses Verfahren hatte den günstigen Erfolg, dass die Zinkabnahme 2,87 % betrug.

Es wäre voreilig, aus diesen Versuchen definitive Schlüsse auf das Gelingen im Grossen, wo es sich um viele Centner handelt, ziehen zu wollen, aber so viel ist gewiss, dass, wenn der flüssige Rohstein, stark überhitzt, wie er aus dem Hochofen kommt, eine ähnliche Behandlung in grossen Gefässen aus feuerfester Masse erführe, erhebliche Mengen Zink verlieren würde. Wie sich hierbei die Massenwirkung gestalten und ob das Resultat ein ökonomisch günstiges sein würde, darüber können nur Versuche in der Praxis entscheiden.

E. Die Verarbeitung der entsilberten Spursteinmehle*) auf metallisches Kupfer (Raffinirprozess).

Die auf der Entsilberungsanstalt zu Gottesbelohnungshütte nach dem Ziervogel'schen Prozess entsilberten Rück-

*) Siehe Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

stände des Spursteins, die zum grössten Theil aus Kupferoxyd mit wenigen Prozenten von Eisen- und Zinkoxyd bestehen, werden nun auf verkäufliches Handelskupfer zu Gute gemacht.

Vor dem Jahre 1870 verschmolz man den Spurstein auf Schwarzkupfer und verarbeitete dieses, nachdem es entsilbert war, entweder in den alten Mansfelder Raffinieröfen*) auf Raffinad, oder in Garheerden**) auf Rosettenkupfer. Diese alte Methode ist vollständig durch das englische Verfahren verdrängt und zwar wendet man jetzt nur Flammöfen***) an, welche den für die Spurarbeit üblichen gemäss eingerichtet sind.

Der Prozess des Raffinirens, der in seinem Verlauf sehr interessante Erscheinungen bietet, zerfällt in die folgenden 8 Perioden:

1. das Einsetzen,
2. das Einschmelzen,
3. das Verblasen,
4. das Braten,
5. das Oxydiren,
6. das Dichtpolen,
7. das Zähe- oder Feinpolen,
8. das Auskellen.

1. Das Einsetzen.

Von den angelieferten Rückständen werden je 10 Tonnen über die einzelnen heissen Flugstaubkammern der 4 oder 5 continuirlich im Betriebe befindlichen Raffinieröfen ausgebreitet und mit 10 % „abgerädelter“ Steinkohlenkläre gattirt; dort lässt man sie, da sie meist noch Extractionslauge einschliessen, zunächst etwa 24 Stunden trocknen. Dann werden sie und zwar zunächst erst 8 Tonnen, in den dunkelroth

*) Raffiniren des Mansfelder Schwarzkupfer, wie früher üblich, s. Berg- und Hüttenm.-Ztg. No. 37, Jahrg. 1861.

**) Kerl's Metallhüttenkunde, S. 154 und 155.

***) Kerl's allg. Hüttenkunde.

glühenden Ofen eingesetzt und daselbst mit eisernen Gezähen gleichmässig ausgebreitet. Man pflegt das Einsetzen gewöhnlich erst eine Stunde nach Beendigung der vorangegangenen Charge vorzunehmen, weil Heerd und Gewölbe sehr leiden würden, wenn man die noch kalten Rückstände in den glühenden Ofen brächte und so die Temperatur rasch erniedrigte. Das Nachsetzen der beiden letzten Tonnen erfolgt nach circa 5 Stunden.

2. Das Einschmelzen.

Dasselbe erfolgt bei geschlossenen, gut mit Lehm verstrichenen Arbeitsthoren und Luftkanälen bei möglichst hoher Temperatur und erfordert 9 –9½ Stunden Zeit. In dieser Periode geht die Reduction des Kupferoxydes zu metallischem Kupfer vor sich, gleichzeitig verschlacken sich die anderen Metalloxyde, namentlich gilt das von Eisen und Nickel, theils durch den Schieferthongehalt der Kohlenkläre, theils durch Quarz aus dem Heerde; auch ein Theil des Kupferoxydes silicirt sich und geht in die Schlacke. Hat man sich durch Umrühren (mit eisernen Gezähen) überzeugt, dass Alles eingeschmolzen ist, so schreitet man zum Schlackenziehen. Dieselbe ist nicht recht flüssig, sondern hat mehr eine bröckliche Beschaffenheit, lässt sich gut abziehen und haftet nicht am Gezähe (Krätze No. I). Eine jetzt genommene Löffelprobe ist auf der unteren Hälfte im Bruche ziemlich dicht und zeigt bereits eine kupferrothe Farbe, die obere Hälfte ist zerrissen und schmutzig roth. Nach Entfernung der Schlacke bemerkt man, dass das Metall stark raucht, was durch sich verflüchtigendes Zink hervorgebracht wird. Jetzt öffnet man die Luftkanäle, lässt auch so oft die Temperatur des Bades es erlaubt die Arbeitsthür offen.

Es beginnt

3. Das Verblasen.

Das Metall geräth von den Luftzuführungskanälen aus in treibende Bewegung und schlackt rasch wieder zu; es

bilden sich massenhaft Dämpfe von schwefliger Säure und Zinkoxyd, auch von Bleioxyd, welches letztere sich durch den weissen Beschlag am „Thore“ geltend macht; die Oxydation der verunreinigenden Metalle, die ausschliesslich an der Oberfläche des Bades stattfindet, geht in der bekannten Reihenfolge vor sich (Fe, Zn, Pb, Ni etc.). Das geläuterte spezifisch schwerere Kupfer sinkt zu Boden, während die unreinen Theile desselben nach oben steigen. Zur Beförderung der Schlackenbildung treibt man die Schlacke zuweilen mit Holzstangen zusammen, wirft wohl auch einige Stangen in den Ofen, die dann bei ihrer Verkohlung das Metall von Schlacke bloss legen. Die in dieser Periode abgezogene Krätze ist noch immer nicht recht flüssig, sondern ziemlich zähe. Das Verblasen nimmt $1^1/_2$—2 Stunden in Anspruch, nach dieser Zeit wird die Menge der entstehenden Dämpfe und Krätzen geringer, das Bad nimmt ähnlich wie kochendes Wasser eine wallende Bewegung an und Gasblasen, von schwefliger Säure herrührend, steigen in die Höhe.

Es beginnt

4. Das Braten.

Ueber der glatten meergrünen Oberfläche des Metallbades bildet sich zunächst eine dünne Schicht von Kupferoxydul, welches dann seinen Sauerstoff an die noch eingemengten Schwefelmetalle abgiebt. Es entstehen unzählige Gasblasen von schwefliger Säure, die bei ihrem Entweichen Metalltheilchen mitreissen und so die eigenthümliche Erscheinung des „Sprühens“ hervorbringen. Unter starkem zischenden Geräusch erheben sich aus dem Metallbade dicht nebeneinander Tausende kleiner glänzender Kügelchen, welche bis an das Ofengewölbe emporgeschleudert werden. Fast die ganze Oberfläche des Metalles ist in Bewegung und gleicht einer vom Platzregen getroffenen Wasserfläche. An den Stellen, wo das Kupfer sprüht, ist es ganz von Schlacke entblösst, indem diese durch die heftige Gasentwicklung (von schwefliger Säure) zurückgetrieben wird. Rundliche Schlackenbrocken erhalten oft eine rotirende Bewegung. Zu bemerken ist noch,

dass die Erscheinung an den Luftzuführungskanälen zuerst auftritt und von hier aus sich weiter in den Ofen hinein verbreitet. Die dabei entstehenden Krätzen werden immer dünnflüssiger, sie zeigen auf dem dichten glänzenden Bruche rothe Farbe. Man schiebt sie, um die Metalloberfläche frei zu halten, so lange mit einer Birkenstange zur Seite, bis sie sich in gehöriger Menge angesammelt haben und abgezogen werden können. Das Sprühen und Braten dauert etwa 2 bis $2\,^1/_2$ Stunden. Es tritt mit wechselnder Heftigkeit auf. Im letzten Stadium sind nur noch wenige kleine Bläschen von schwefliger Säure sichtbar. Durch öfteres Probenehmen mittelst Ausschöpfens aus dem Metallbade überzeugt man sich, ob das Braten fortgesetzt oder unterbrochen werden muss. Man hat dafür folgendes Kriterium. Beim Beginn des Verblasens steigen nämlich die einzelnen Löffelproben in ihrer Mitte schaumartig in die Höhe, fallen aber gleich wieder zu einer blasigen Masse von schaumartigem Ansehen zusammen.

Gegen Ende dieses Bratens treten diese Erscheinungen immer mehr zurück, die Blasenräume werden immer kleiner und die Oberfläche der Probe wird convex.

Nach dem Braten ist das Bad immer noch nicht frei von Halbschwefelkupfer. Um letzteres zu entfernen, lässt man jetzt ein zweistündiges Oxydiren folgen.

5. Das Oxydiren.

Ist die Temperatur sehr herabgesunken, so schliesst man erst auf eine halbe Stunde sämmtliche Oeffnungen und feuert dabei so stark als möglich, um dann den Prozess bei offenen Thoren wieder fortsetzen zu können. Es bildet sich an der Oberfläche eine Schicht von Kupferoxydul, welches die letzten Reste von Halbschwefelkupfer unter Bildung von metallischem Kupfer und schwefliger Säure zerstört. Man nimmt fortgesetzt Löffelproben, um das Fortschreiten des Prozesses gehörig verfolgen zu können. Dieselben zeigen Anfangs bei dem Erkalten ein Sprühen und dann ein Steigen; kleine Metallkügelchen werden zuerst in die Höhe geworfen,

das Kupfer durchbricht darauf die erstarrte Oberfläche und bildet auf derselben kraterartige Erhebungen; der Geruch nach schwefliger Säure ist dabei deutlich wahrzunehmen. Die Erhebungen bleiben zunächst isolirt stehen, bei den folgenden Proben fliesst daraus ein Kupferstrom, welcher am Löffel herumläuft und auf der jetzt von Kupferoxydul intensiv roth gefärbten, glänzenden Oberfläche der Probe wurmartige Concretionen, unten jedoch drahtförmige Ansätze bildet. Einen charakteristischen Anhalt gewährt auch die sich unterhalb der Probe ansetzende „Schaale", welche nach Beendigung des Oxydirens vollständig glatt und dicht und durchaus frei von Poren sein muss. Sowohl in der Brat- als in den ersten Stadien der Oxydationsperiode ist die Schaale mit grossen Löchern bedeckt, die netzartig aneinander gereiht sind. Je garer das Kupfer wird, desto kleiner werden diese Löcher und verschwinden mehr und mehr. Hat das Metallbad nun die Rohgare erreicht, entspricht es also genau dem früher im kleinen oder grossen Garheerde dargestellten Garkupfer, so enthält es, wie dieses noch mehrere Prozente Kupferoxydul und geringe Mengen schwefliger Säure, welche in der Oxydationsperiode nicht völlig entwichen und von dem Metallbade absorbirt sind.*) Beide zu beseitigen ist der Zweck der nun folgenden Periode.

6. Das Dichtpolen.

Man bringt zum Arbeitsthor hinein, mit dem Stammende voran, eine 7—8 m lange Stange von grünem saftigen Holze, am besten Birke oder Buche — Eiche eignet sich am schlechtesten — und drückt jenes Ende im hinteren Theile des Heerdes fest gegen die Sohle; man erreicht dies dadurch, dass man das äussere Ende durch ein senkrecht stehendes Holzbrett stark gegen die obere Kante der Arbeitsöffnung presst. Bei der eintretenden Verkohlung entwickelt sich eine ungeheure Menge Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, welche

*) Kupfer absorbirt schweflige Säure ähnlich wie Palladium Wasserstoff.

das Metallbad in die heftigsten Bewegungen versetzen und so das Entweichen der noch mechanisch eingeschlossenen schwefligen Säure veranlassen; mit diesem Hauptzweck geht Hand in Hand eine chemische Reaction, nämlich die Reduction des Kupferoxyduls; dies ist sehr wesentlich, insofern man das Kupfer bis zur Garprobe ziemlich hoch treiben, d. h. lange oxydiren muss, um die nöthige Menge von Kupferoxydul hineinzubringen; je länger man aber oxydiren kann, um so reiner wird das Kupfer, da hierbei den letzten Spuren der fremden Metalle noch Gelegenheit gegeben wird sich zu verschlacken.

Eine wenige Minuten nach Beginn des Polens genommene Probe zeigt nur noch ein geringes Steigen, es entsteht eine schwache Wölbung, die sich bei dem Erkalten der glühenden Scheibe durch einen schwarzen Punkt zu erkennen giebt. Bei späteren Proben ist äusserlich das Steigen nicht mehr wahrzunehmen, man schneidet sie mit einem Meissel ein, spannt sie in den Schraubstock und durchbricht sie.

Von nun an giebt die Beschaffenheit der Bruchfläche ein Mittel zur Beurtheilung in die Hand. Der Bruch der in der Periode des Dichtpolens genommenen Proben hat im Allgemeinen kein homogenes Aussehen; der obere ebene Theil der Löffelprobe ist von dem unteren, convexen verschieden; die „Grenze“ ist meist nach $^1/_4$ stündigem Polen deutlich mit unbewaffnetem Auge sichtbar. Je grösser der Oxydulgehalt des Bades ist, desto tiefer liegt bei den einzelnen Proben jene Grenze, sie rückt im Laufe des Prozesses, der Reduktion des Kupferoxyduls entsprechend, immer mehr nach der Oberfläche zu. Während also in den ersten Minuten des Polens der Bruch eine ziemlich gleichartige würflige Struktur zeigt*), ist nach 15 Minuten, vom Beginn des Polens angerechnet, in dem Theile oberhalb der Grenze ein feinkörniges Gefüge mit violetten Flecken wahrzunehmen, während der untere Theil eine mehr strahlige Textur und ziegelrothe Farbe be-

*) Uebrigens ein sicheres Kennzeichen, dass die Oxydation weit genug getrieben war. Im anderen Falle würde eine vollständige Entfernung der schwefligen Säure nicht gelingen, man müsste dann von Neuem zu oxydiren beginnen.

sitzt. Im Verlauf der Arbeit rückt die Grenze noch höher hinauf, oberhalb wird der Bruch feiner krystallinisch, die violette Färbung verschwindet mehr und mehr, undichte Stellen sind nur noch mit der Lupe zu entdecken. Schliesslich ist die Grenze ganz verschwunden und der höchste Grad der Dichtheit erlangt (Dichtprobe). Das Gefüge ist feinkörnig geworden und viele goldene Punkte – nicht mit den glänzenden Wandungen der Höhlungen undichter Proben zu verwechseln — bedecken die rosenrothe Bruchfläche, welche schief darauf gesehen, Seidenglanz zeigt. Die Oberfläche der Dichtprobe ist stark glänzend und mit vielen kleinen rosettenartigen Erhöhungen und grösseren Falten bedeckt, die Mitte ist etwas eingefallen.

Die Prozedur des Dichtmachens erfordert durchschnittlich 2—2 $^1/_2$ Stunden. Die Temperatur des Bades ist in dieser Zeit sehr gesunken, man bedeckt jetzt, nachdem die Schlacke abgezogen, die Oberfläche sorgfältig mit harten Holzkohlen, um eine Aufnahme von Sauerstoff zu vermeiden, schliesst alle Oeffnungen und beginnt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden tüchtig zu feuern. Hat das Bad die zum Ausschöpfen nöthige Temperatur erlangt, so beginnt

7. Das Zähe- oder Feinpolen.

Während der Hauptzweck des Dichtpolens ein mechanischer (nämlich die Austreibung absorbirter schwefliger Säure) war, ist der des Zähepolens ein rein chemischer. Es sollen nämlich dadurch die letzten Reste des im Metallbade enthaltenen Oxyduls reducirt werden. Das Bad bleibt während des Prozesses mit Holzkohlen bedeckt, der Verlauf der Arbeiten ist derselbe wie bei dem Dichtpolen. Die Reduktion erfolgt verhältnissmässig schnell, deshalb müssen die Proben rasch hintereinander genommen werden. Da dieselben sich jetzt nur schwer brechen lassen, so wird zur Beurtheilung, wie weit der Prozess vorgeschritten ist, am besten das Aussehen der Oberfläche benutzt. Diese zeigen Anfangs einzelne grobe Krausen und Falten, die allmählig immer feiner und dichter werden. Ist man bei der Zäheprobe angelangt, — was

übrigens nur durch lange Uebung mit Sicherheit zu erkennen ist — so nimmt man eine Bruchprobe. Der Bruch muss dann, wie bei der Dichtprobe, ein vollständig feinkörniges Gefüge haben und neben der bekannten kupferrothen Farbe durchweg einen seidenartigen Metallglanz zeigen. Eine Probe hammergaren Kupfers fällt ferner bei ihrem Erkalten nicht mehr in ihrer Mitte ein, was bei kupferoxydulhaltigem Kupfer stets der Fall ist.

Sind alle diese Kennzeichen eingetreten, so muss der Pol sofort herausgeholt werden, damit kein „Ueberpolen" des Kupfers eintritt. Ein solches Kupfer ist nämlich in Folge seiner Roth- und Kaltbrüchigkeit*) für die meisten Zwecke unbrauchbar. Es zeigt dann, und dieses ist ein wesentliches Erkennungsmittel, auf der Bruchfläche zunächst im oberen Theile glänzende, weisse Streifen, die nach und nach sich immer weiter ausdehnen und schliesslich unter Bildung von inneren Hohlräumen mit gelblichem Glanz das Kupfer undicht machen. Sobald derartige Erscheinungen auftreten, also ein „Ueberpolen" stattgefunden hat, muss sofort von Neuem oxydirt werden und zwar bis zur normalen Zäheprobe.

Der Prozess des Zähepolens beansprucht durchschnittlich $^3/_4$ Stunden.

8. Das Auskellen.

Die letzte Periode des Raffinirprozesses ist das Auskellen. Das geschmolzene Kupfer wird, mit grossen Kellen aus dem Ofen geschöpft, je nach Gefallen in beliebigen Formen gegossen.

Die kleine Blockform (8—10 Pfd. fassend) ist die gebräuchlichste und für die Messingfabrikation am meisten verlangte. Ueber einem Wasserkanal sind eine grosse Anzahl (etwa 44) solcher Blockformen in einer Reihe aufgestellt und um eine horizontale Achse drehbar. Sobald das Kupfer in der Form erkaltet ist, kippt man sie mittelst eines Hakens um. Die einzelnen Blöcke fallen in das Wasser und die

*) Dieselbe rührt nach Hampe wahrscheinlich von einer Aufnahme von Kohlenoxyd her.

Form kann sofort wieder benutzt werden. Sind von dem vorhandenen Quantum ca. 90 Centner ausgekellt, so entfernt man die Holzkohlen, welche zur Verhütung von Oxydation das Metall bedeckt haben, und beginnt von Neuem, zuerst bei geschlossenen Thoren, um die Temperatur genügend zu erhöhen, dann bei offenen zu oxydiren. Durch diese Nachoperation bezweckt man das unrein gewordene Kupfer zu reinigen; dasselbe hat, wie die Proben zeigen, wieder Sauerstoff aufgenommen, ist öfters auch durch Substanzen aus der über das Metallbad streichenden Flamme verunreinigt. Man polt nach einander dicht und zähe, zusammen circa $^1/_2$ Stunde und kellt dann nach genommener Zäheprobe vollständig aus. Die Operation des Auskellens nimmt $2\,^1/_2$ Stunden in Anspruch.

Nachdem der Heerd gereinigt und ausgebessert mit Quarzsand und die Feuerung wieder in Stand gesetzt ist, kann von Neuem mit dem Chargiren begonnen werden.

Das Ausbringen an Raffinad beträgt durchschnittlich 68—69 %, so dass also bei jeder Charge 130—140 Centner Kupfer ausgekellt werden; der durchschnittliche Fall an Krätze beziffert sich auf 15—16 %, das sind pro Charge 30—40 Centner, welche behufs weiterer Verarbeitung nach Saigerhütte abgegeben werden.

Das Mansfelder Gussraffinad, welches vorzugsweise in Form jener gekörbten Blöckchen oder Barren mit der Marke M. R. A. für die Messingfabrikation zum Verkauf kommt, gehört, wie die fortlaufend ausgeführten Analysen darthun, zu den besten Marken des Handels. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	a. %	b. %
Kupfer	99,442	99,512
Silber	0,026	0,028
Blei	0,006	0,042
Nickel und Kobalt	0,317	0,279
Arsen	0,025	nicht bestimmt
Eisen	0,024	0,037
	99,840	99,898

Ich lasse nun noch eine von Hampe im Jahre 1872 gemachte genaue Analyse eines Kupferraffinads von Saigerhütte folgen, welche merkwürdigerweise einen (allerdings nur minimalen) Gehalt von Antimon zeigt. Es ist dies um so auffallender, als meines Wissens in den Mansfelder Erzbezirken Antimon (ebenso wie Wismuth) noch niemals hat nachgewiesen werden können.

Kupfer . .	99,6125	% als Metall und gebunden an Säuren
Silber . .	0,0249	„ „ „
Blei . . .	0,0200	„ „ Oxyd gebunden an Sb_2O_5 und As_2O_5
Arsen . .	0,0172	„ „ Säure „ „ Cu_2O „ PbO
Antimon .	0,0023	„ „ „ „ „ Fe_2O_3 „ PbO
Nickel . .	0,2112	„ „ Metall und Oxydul
Eisen. . .	0,0039	„ „ Oxyd gebunden an As_2O_5, Sb_2O_5
Sauerstoff	0,0752	„ gebunden an alle Stoffe mit Ausnahme des Ag
Schwefel.	0,0024	„ als SO_2
	99,9696	

Dass so geringe Mengen von Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Güte des Kupfers haben, ergiebt sich aus den von Hampe hierüber angestellten Versuchen.*)

Obgleich der Silbergehalt im Raffinad ein verhältnissmässig geringer ist, so beziffert sich bei der grossen Production von jährlich 10 000 Tonnen Kupfer, der dadurch entstehende Silberverlust, abgesehen von dem bei den anderen Prozessen (siehe Seite 25) leicht entstehenden doch auf 52 Centner im Jahre. Bei dem geringen Silbergehalt der geförderten Schiefer gewiss eine bedeutende Menge!

Die Darstellung von Walzraffinad: Dieselbe erfolgt genau unter denselben Verhältnissen wie die des Gussraffinads, nur giebt man hier, um das Kupfer geschmeidiger und zäher zu machen, einen Bleizusatz und zwar auf eine Charge von 200 Centner Rückstände 25 Pfund. Das Blei wird in einzelnen Partien kurz vor dem Zähepolen gleichmässig im Metallbade vertheilt. Die Beschaffenheit der Zäheprobe muss dieselbe sein wie die beim Gussraffinad, vor Allem aber dürfen

*) Hampe, Tabellen über Kupferpräparate, den Einfluss fremder Beimengungen auf die Eigenschaften des Kupfers.

fein ausgeschmiedete Proben nirgends Risse und Sprünge zeigen. Die Structur auf dem Bruche eines ausgeschmiedeten Stückes ist sehnig.

Statt des Bleis hat Hampe mit Vortheil Phosphor gesetzt, doch hat man hiervon aus praktischen Gründen wieder Abstand genommen.

Die durchschnittliche Zusammensetzung von Walz- (B) Raffinad ist folgende:

	a. %	b. %	c. %	d. %
Kupfer	99,34	99,198	99,192	99,129
Silber	0,023	0,014	0,020	0,018
Blei	0,204	0,206	0,206	0,155
Nickel und Kobalt	0,298	0,467	0,394	0,314
Arsen	0,030	0,061	0,116	0,131
Schwefel		Spuren		
Eisen	Spuren	Spuren	0,024	0,019

a. Neueste Analyse eines aus Extractionsrückständen dargestellten Walzraffinads zu Gottesbelohnungshütte.

b. Walzraffinad von Saigerhütte, aus Krätzkupfer dargestellt.

c. und d. Aeltere Analysen von Walzraffinad aus Krätzkupfer dargestellt.

F. Die Verarbeitung der Raffinirkrätzen.

1. Das Verschmelzen der Krätzen im Schachtofen.

Die beim Raffiniren fallenden Schlacken (Krätzen No. 1) werden, um das darin in grosser Menge enthaltene Kupfer zu gewinnen, reducirend verschmolzen. Auf Saigerhütte geschieht dies in einem zweiförmigen (ca. 6 m) hohen, nach oben zu sich erweiternden Gebläseschachtofen, der im Gestell aus Quarzziegeln erbaut und als Tiegelofen mit Schlackenauge zugestellt ist. Die Gicht ist offen, über derselben ist ein Abzug für die entweichenden Gase angebracht. Geblasen wird mit kaltem Winde. Die Wasserformen liegen auf zwei

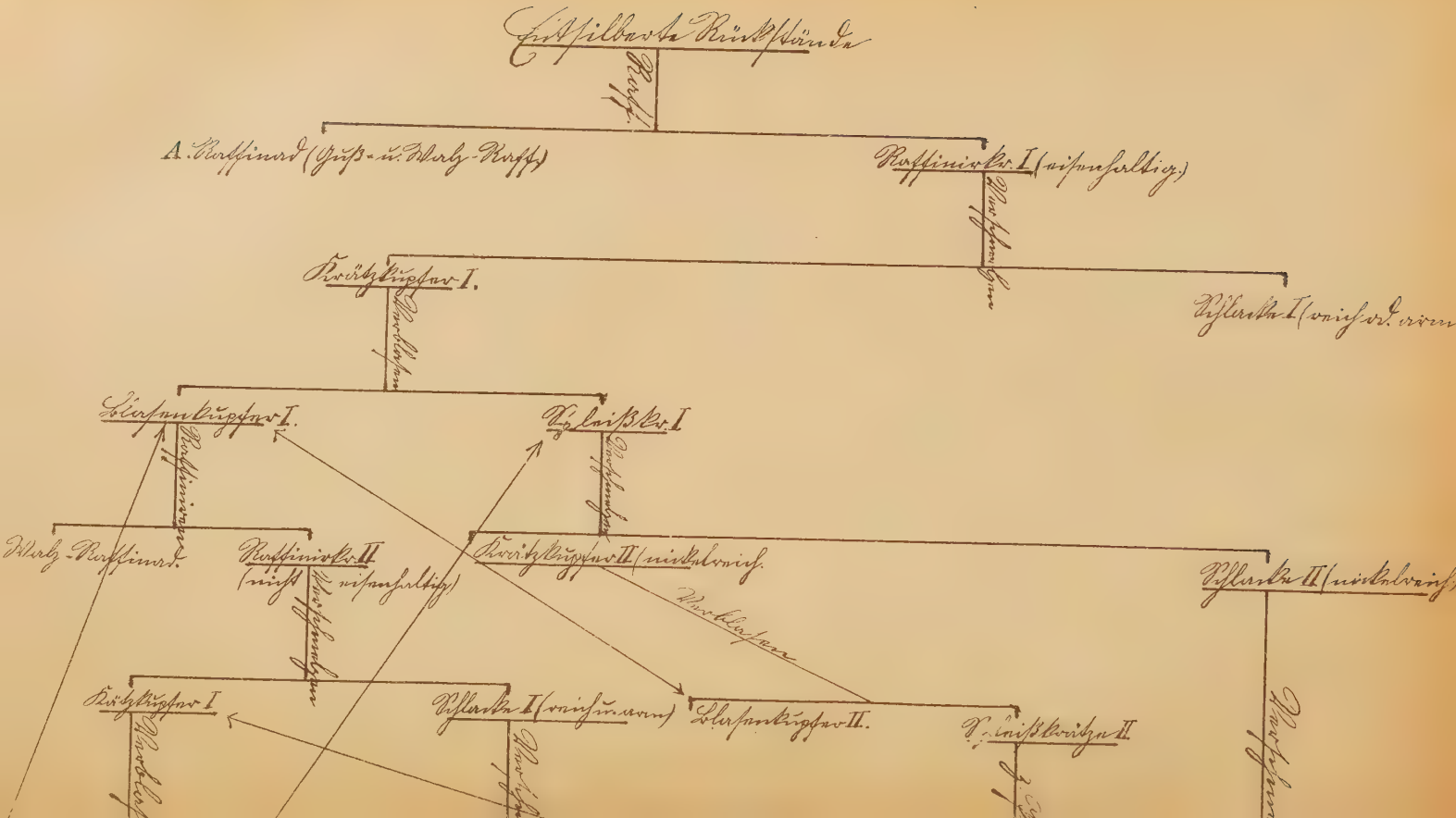
entgegengesetzten Seiten des Ofens; das Schlackenauge liegt verhältnissmässig tief, so dass man gezwungen ist von Stunde zu Stunde abzustechen.

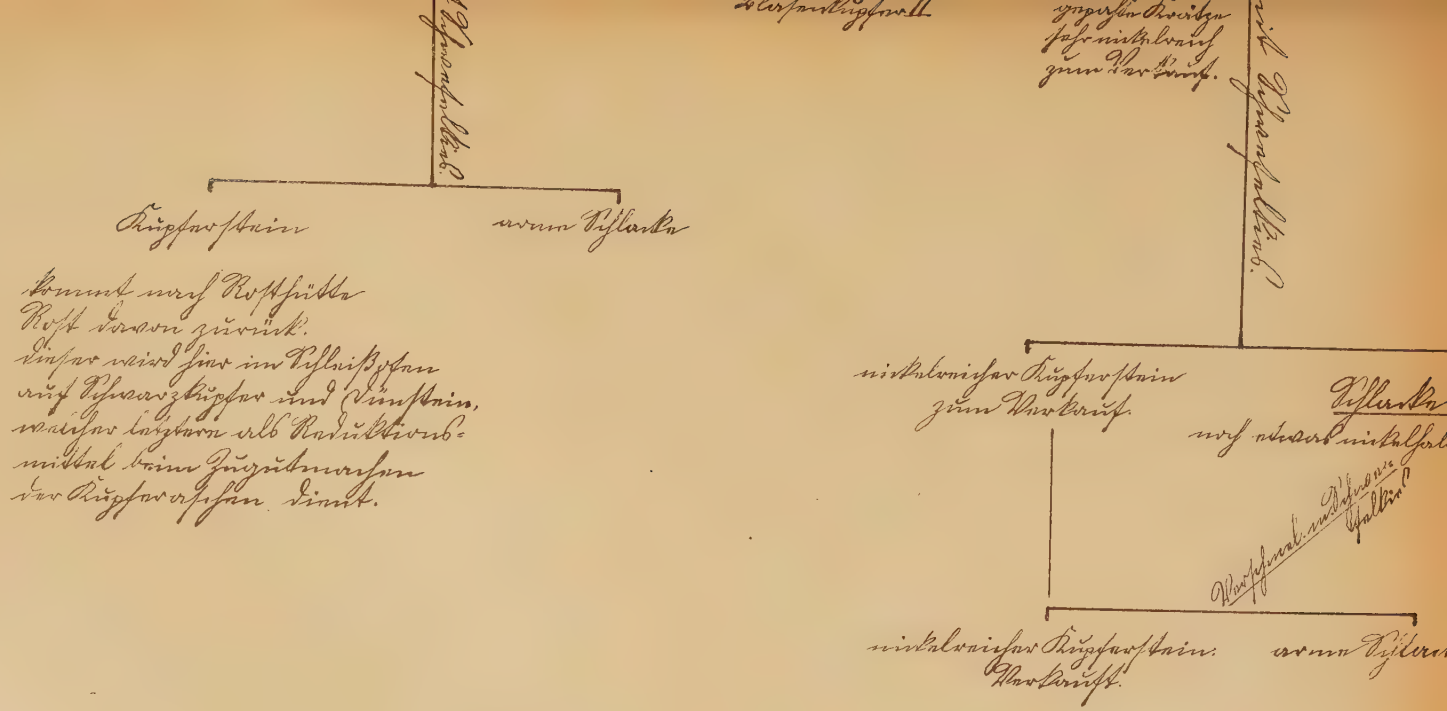
Die Krätze No. I wird nun mit 15 % Kalkstein und 10—15 % Heerdmasse (aus den Raffinir- resp. Spleissöfen) gattirt in den Ofen gebracht. Auf 6 Centner dieser Möllerung kommt eine Brennmaterialgicht von 1 Centner Koks. Als Producte vom Schmelzen erhält man neben Schlacken eine Art Schwarzkupfer, welches unter der Bezeichnung „Krätzkupfer No. I“ in den Verblaseofen kommt. Dasselbe enthält ca. 92 % Kupfer und ausserdem Blei, Nickel und andere Metalle, wie aus den folgenden Analysen ersichtlich ist:

	a. %	b. %
Kupfer	92,100	91,854
Silber	0,012	0,013
Blei	2,733	3,558
Eisen	0,267	0,423
Nickel	3,137	3,448
Kobalt	0,193	
Arsen	0,107	0,128
Schwefel	nicht bestimmt	
	98,549	99,424

In der Schlacke, die täglich untersucht werden muss, sind gewöhnlich nicht mehr als 1 ½ % Kupfer enthalten. Sie ist dann für eine weitere Verarbeitung nicht mehr verwerthbar und wird auf die Halde gestürzt. Bei grösserem Kupfergehalt kommt sie mit den nöthigen Zuschlägen noch einmal in denselben Ofen.

Der Betrieb dieses Gebläseschachtofens gestaltet sich, da das Gestell in Folge der basischen Beschickung verschlackt und schon in 3—4 Tagen durchgefressen ist, ziemlich kostspielig. Trotzdem man so viel und so oft als möglich ausbessert, muss man das Gestell nach höchstens 3 Wochen doch schon wieder von Grund aus aufmauern. Weshalb man statt der Quarzziegeln nicht lieber basische Steine (wie gebrannten Dolomit) als Ofenbaumaterial verwendet, ist mir unerklärlich.





Die Ofencampagne würde wegen der geringeren Corrosion dann doch gewiss eine bedeutend längere sein!

2. Das Verblasen des Krätzkupfers im Spleissofen.

Das Krätzkupfer No. I wird nun in Mengen von 10 Tonnen in den Spleissofen eingesetzt, der genau dieselbe Einrichtung wie der Raffinirofen besitzt. Man schmilzt ein, zieht dann nickelreiche Spleisskrätze No. I. ab und bewerkstelligt hierauf das Verblasen und Braten genau so wie bei dem Raffiniren. Nach ca. 30 Stunden ist der Prozess soweit fortgeschritten, dass man Dichtpolen könnte. In diesem Stadium unterbricht man und sticht das Metall in Sandformen ab. Das gewonnene Blasenkupfer No. I, welches 97,5 % Kupfer und 0,015 % Silber enthält, wird im Raffinirofen weiter verarbeitet.

3. Das Raffiniren des Blasenkupfers.

Man setzt 180 Centner ein und stellt daraus, wie oben beschrieben, unter Zusatz von 25 Pfd. Blei Walzraffinad dar. Die hierbei fallende „Raffinirkrätze No. II" wird für sich im Schachtofen auf Krätzkupfer No. I verschmolzen.

Analysen von Walzraffinad siehe oben S. 37.

4. Bei dem Verschmelzen der Spleisskrätze No. I im Schachtofen mit Kalk und Heerdmasse fällt Krätzkupfer No. II und Schlacke No. II. Beide sind sehr nickelreich. Ersteres wird für sich auf Blasenkupfer No. II verblasen, während die Schlacke No. II mit Schwefelkies im Schachtofen auf einen nickelreichen Kupferstein verschmolzen wird.

Das Krätzkupfer No. II enthält durchschnittlich 65 bis 66 % Kupfer, die Schlacke No. II 2,3 % Kupfer, 4,3 % Nickel, 1,4 % Kobalt.

5. Das bei dem Verblasen des Krätzkupfers No. II fallende Blasenkupfer No. II (enthält 97,5 % Kupfer) wird in kleinen Portionen bei dem Raffiniren des Blasenkupfers

No. I zugesetzt, während die Spleisskrätze II „gepocht“ wird. Die gepochte, sehr nickelreiche Krätze wird an Blaufarbenwerke abgegeben, sie enthält:

a) 35,5 % Kupfer und 29,08 % Nickel + Kobalt.
b) 33,8 „ „ „ 32,20 „ „ + „

6. Die Raffinirkrätze II wird für sich im Schachtofen auf Krätzkupfer No. I und Schlacke No. I verschmolzen. Ersteres wird verblasen und das dabei fallende Blasenkupfer No. I raffinirt, während die Schlacke No. I mit Schwefelkies auf einen nickelhaltigen Rohstein verschmolzen wird.

Die im Schachtofen fallenden Schlacken No. I, II, III werden so oft mit Schwefelkies in demselben Ofen durchgesetzt, bis eine unter 1 $^1/_2$ % Kupfer enthaltende arme Schlacke erfolgt. Der hierbei erhaltene nickelreiche Kupferstein hat folgende Zusammensetzung:

a) 13,75 % Kupfer und 18,17 % Nickel + Kobalt.
b) 14,10 „ „ „ 19,24 „ „ + „
c) 12,55 „ „ „ 15,16 „ „ + „

Die mannigfachen Prozesse, welchen die Krätzen behufs der Kupfer, Nickel resp. Kobaltgewinnung unterworfen werden, lassen sich graphisch am übersichtlichsten durch einen „Stammbaum“ veranschaulichen, wie er auf der Anlage dargestellt ist.

G. Die Bestimmung der Schmelzwürdigkeit der gelieferten Kupferschiefer.

Da die Schiefer in den verschiedenen Grubenfeldern hinsichtlich ihres Kupfergehalts sehr wechselnde Zusammensetzung haben, so ist es nöthig, sich täglich auf den einzelnen Rohhütten davon zu überzeugen, ob die von den Schächten erhaltenen Miner auch ökonomisch mit Vortheil verschmolzen werden können. Ein Haufwerk gilt als schmelzwürdig, wenn eine Tonne Schiefer mindestens 13 kg also 1,3 % Kupfer

enthält. Nur bei Dachbergen, die viel Basen enthalten, macht man, da sie die Schmelzbarkeit sehr erleichtern, eine Ausnahme und verschmilzt dieselben oft noch bei weniger als 1 % Kupfer-Gehalt.

Der Kupfergehalt wird auf colorimetrischem Wege nach der Heine'schen Probe ermittelt.

Man röstet 4 g Schiefer im Scherben, dampft den Röstrückstand mit 10—15 cc einer Mischung von 5 Theilen Tropfsäure (stark verdünnte Schwefelsäure) und 1 Theil Salpetersäure (36° B) zu einem Brei ab und nimmt diesen mit kaltem Wasser auf. Nachdem das Eisen mit Ammoniak ausgefällt und filtrirt ist, bringt man das Filtrat in Probegläser von bestimmten Dimensionen, füllt bis zur Marke an und vergleicht nach dem Durchschütteln die Farbe der Flüssigkeit mit einer Reihe von Lösungen von bekanntem Kupfergehalt.

II.

Ueber neue Methoden

zur

Bestimmung geringer Mengen Wismuth und Antimon im Handelskupfer.

Einleitung.

Das Kupfer wie es im Handel vorkommt, ist fast niemals*) reines Metall, sondern immer mit grösseren oder geringeren Mengen fremder Körper, wie Blei, Eisen, Nickel, namentlich aber Arsen, Antimon und Wismuth verunreinigt. Es ist schon lange bekannt, dass die Qualität des Kupfers in hohem Maasse von diesen Verunreinigungen beeinflusst wird. Karsten**) Percy***) und in neuerer Zeit Hampe†) haben durch eine grössere Reihe sehr gediegener und umfassender experimenteller Untersuchungen gezeigt, in welcher Weise jeder der einzelnen fremden Stoffe die Eigenschaften des Kupfers modificirt. Dabei hat sich herausgestellt, dass besonders Arsen, Antimon und Wismuth diejenigen Verunreinigungen sind, welche, selbst wenn sie nur in geringer Menge zugegen sind, das Kupfer zu einer grossen Reihe technischer Verwendungen absolut untauglich machen. So wird beispielsweise durch einen Gehalt von 0,1 % Arsen oder Antimon das Kupfer in hohem Grade rothbrüchig und ist dann zur Darstellung von Messingblech und Drähten etc. nicht mehr verwendbar. Die Festigkeit nimmt derartig ab, dass man es bei erhöhter Temperatur gar nicht, bei niedriger nur

*) Mit Ausnahme vielleicht des elektrolytischen.

**) Karsten, Metallurgie.

***) Percy, Metallurgie.

†) Hampe, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Bd. XXI u. XXII.

schwierig bearbeiten kann. Noch nachtheiliger wirkt das Wismuth, das schon in Mengen von nur 0,05 % das Kupfer bereits wahrnehmbar kaltbrüchig und sehr stark rothbrüchig macht.

Daraus erhellt, dass es von der grössten Wichtigkeit ist, ein Kupfer auf diese Bestandtheile genau qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Kann doch so schon ein sicherer Schluss auf seine Verwendbarkeit für die verschiedensten Zwecke gezogen werden.

Von den vorgeschlagenen Untersuchungs-Methoden sind wohl die von Hampe beschriebenen die heutzutage gebräuchlichsten.

Was zunächst das Wismuth betrifft, so bestimmt Hampe dasselbe in der Weise, dass er das zu untersuchende Kupfer in einer eben hinreichenden Menge von Salpetersäure löst, die Lösung in einen geräumigen Kolben bringt, mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure versetzt und nun, eventuell unter weiterem Hinzufügen von Salzsäure, so lange einkocht bis alle Salpetersäure entfernt ist und der Kolbeninhalt aus Chlormetallen besteht. Nachdem die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft ist und der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat, giesst man eine grosse Menge kochendes Wasser hinzu, wodurch alles Wismuth gemengt mit etwas basischem Kupfersalz ausgefällt wird. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und die Trennung von Kupfer und Wismuth entweder gleich durch kohlensaures Ammoniak in salpetersaurer Lösung, oder bei grösseren Mengen von basischem Kupfer erst nach vorhergegangener nochmaliger Fällung der salzsauren Lösung durch Wasser bewirkt.

Zur Bestimmung von Arsen und Antimon wird die Lösung des Kupfers in Salpetersäure nach Hampe, gleichviel ob sie einen Niederschlag von arsen- resp. antimonsauren Salzen enthält oder nicht, mit Schwefelsäure versetzt und in einer geräumigen Porzellanschaale auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem der Ueberschuss von Schwefelsäure auf dem Luftbade verraucht und die Schaale völlig erkaltet ist, lässt man ganz allmälig Wasser einfliessen und setzt dann

Salpetersäure hinzu. Sobald durch Erwärmen und Umrühren der Kupfervitriol sich gelöst hat, fügt man eine ganz geringe Menge titrirte Salzsäure zu, um etwa vorhandenes Silber auszufällen. Nach 24stündigem Stehenlassen filtrirt man den aus Chlorsilber, schwefelsaurem Bleioxyd, Antimonsäure resp. antimonsauren Salzen bestehenden Niederschlag ab und unterwirft die filtrirte Lösung der Elektrolyse. Unter Anwendung eines constanten galvanischen Stromes, der in 30 Minuten etwa 130 cc Knallgas entwickelt, wird das Kupfer in fest anhaftender Form, frei von Arsen und Antimon, abgeschieden. Sobald die Lösung farblos erscheint, ist die Fällung beendigt. Man unterbricht dann den Strom und bestimmt die in Lösung gebliebenen Mengen von Arsen und Antimon in bekannter Weise, nachdem man sie von Eisen und Nickel resp. Kobalt durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung getrennt hat.

Die von Hampe angegebenen Methoden sind zwar wissenschaftlich sehr genau, sie leiden aber an dem Uebelstande, dass ihre Ausführung verhältnissmässig viel Zeit und Mühe erfordert. Bezüglich des Arsens und Antimons mag noch daran erinnert werden, dass es nach neueren Angaben doch nicht ganz zweifellos ist, ob nicht mit dem Kupfer bei der Elektrolyse geringe Mengen Arsen und Antimon mitgefällt werden, oder sich zum Theil als Arsen- resp. Antimonwasserstoff verflüchtigen.

Alle diese Umstände veranlassten mich, der ich längere Zeit hindurch eine grössere Reihe von Kupferuntersuchungen auszuführen hatte, neue Methoden zur Bestimmung des Wismuth, Arsen und Antimon ausfindig zu machen.

Im Folgenden hoffe ich nun zu zeigen, dass das Verfahren, welches ich auf dankenswerthe Anregung des Herrn Professor Finkener hierzu angewendet habe, ein bequemes und verhältnissmässig rasches Arbeiten gestattet, ohne dass darunter die Genauigkeit der Resultate leidet.

1. Bestimmung des Wismuth.

Die von mir zur Bestimmung des Wismuths angewendete Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass aus einer Lösung von salpetersaurem Kupfer, welche geringe Mengen Wismuth enthält, durch kohlensaures Natron zunächst erst das Wismuth ausgefällt wird. Um die Empfindlichkeit der Reaction zu probiren, löste ich 10 g chemisch reines elektrolytisches Kupfer in Salpetersäure auf, verdünnte etwas mit Wasser und liess dann unter Umrühren von einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron so lange hinzufliessen bis eine geringe Menge eines bleibenden Niederschlages entstand. Nachdem dieser sich abgesetzt hatte, wurde das Ganze durch ein kleines Filtrum gegossen. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag löste ich in einigen Tropfen Salzsäure und verdünnte die entstandene, von Kupferchlorid grün gefärbte Lösung mit Wasser. Die Flüssigkeit trübte sich weder sofort, noch schied sich auch nach längerem Stehen auch nur die geringste Menge eines Niederschlages aus. Nun brachte ich zu der von dem ebenerwähnten Niederschlage abfiltrirten Kupferlösung 1 mg Wismuth in Form des salpetersauren Salzes und liess nochmals kohlensaures Natron hinzu bis wiederum ein geringer Niederschlag entstand. Dieser wurde nach etwa einer Stunde abfiltrirt und in einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Die Lösung gab beim Hinzufügen schon von verhältnissmässig wenig Wasser eine deutliche Trübung, die sich bei weiterem Wasserzusatz vermehrte. Die vom Wismuthniederschlage abfiltrirte Kupferlösung wurde nun ein drittes Mal in gleicher Weise mit kohlensaurem Natron versetzt. Der jetzt entstehende Niederschlag erwies sich, in gleicher Weise wie der vorhin erwähnte geprüft, als vollkommen wismuthfrei. Daraus geht also hervor, dass das von mir angewendete elektrolytische Kupfer, wie dies auch schon auf anderem Wege festgestellt worden war, absolut wismuthfrei war und andererseits, dass die minimalsten Wismuthmengen neben einem grossen Ueberschuss von Kupfer durch kohlensaures Natron abgeschieden werden können.

Bei einem zweiten Versuche nahm ich auf 15 g desselben in Salpetersäure aufgelösten elektrolytischen Kupfers 10 mg

Wismuth und verfuhr mit dem Zusatz von kohlensaurem Natron in der vorhin angegebenen Weise, nur mit dem Unterschied, dass ich, nachdem ein bleibender Niederschlag entstanden war, noch etwa 5 Minuten umrührte und das Ganze etwa 2 Stunden stehen liess. Ich wollte dadurch bewirken, dass diejenige Menge Wismuth, die bei dem Zusatz des kohlensauren Natrons momentan etwa noch in Lösung geblieben war, Gelegenheit habe, sich mit ausgeschiedenem basisch kohlensaurem Kupferoxyd umzusetzen, indem ich von der Annahme ausging, dass salpetersaures Wismuth und kohlensaures Kupfer sich umsetzen würden in kohlensaures Wismuth und salpetersaures Kupfer.

Der wismuthaltige Niederschlag wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und nun eine grössere Menge Wasser hinzugefügt. Nachdem sich das basische Chlorwismuth abgesetzt hatte, wurde es auf einem ganz kleinen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Ich erhielt so 9,7 mg statt der angewandten 10 mg Wismuth.

Bei einem zweiten, ganz analog ausgeführten Versuche bekam ich statt 10, 9,5 mg Wismuth.

Resultate also von gewiss befriedigender Genauigkeit.

Wenn es sich also darum handelt in einem Handelskupfer das Wismuth zu bestimmen, so verfährt man am bequemsten und schnellsten nach der von mir vorstehend beschriebenen Methode, indem man das Kupfer in Salpetersäure auflöst und die etwas verdünnte Lösung (in der Kälte) unter tüchtigem Umrühren tropfenweise mit kohlensaurem Natron bis zum Eintreten eines geringen bleibenden Niederschlages versetzt. Man rührt dann nochmals einige Minuten kräftig um, lässt das Ganze 1—2 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag, der sich dann meist sehr schön zu Boden gesetzt hat, ab und scheidet aus ihm, nachdem er in Salzsäure gelöst ist, durch Wasser in bekannter Weise basisches Chlorwismuth ab.

Sollte ein Kupfer vorliegen, dass sich nicht klar in Salpetersäure auflöst, so filtrirt man, schmilzt den Niederschlag, der etwas Wismuth enthalten kann, mit kohlensaurem Natron und Schwefel und verfährt übrigens so, wie es

Hampe*) angegeben hat. Das Filtrat wird dann zur Bestimmung des Wismuths für sich nach obiger Methode behandelt.

2. Bestimmung des Antimons.

Zur Trennung geringer Mengen Arsen und Antimon von Kupfer ist schon von Flajolot**) das verschiedene Verhalten der Jodüre gegen Wasser vorgeschlagen worden; während nämlich das Kupferjodür in Wasser und schwach sauren Lösungen fast unlöslich ist, sind Arsen- resp. Antimonjodür, letzteres in Gegenwart von Weinsäure leicht löslich. Da sich weder bei Flajolot noch sonst in der Literatur nähere Angaben vorfinden, so habe ich auf Anregung des Herrn Professor Finkener einige Versuche in dieser Richtung angestellt, welche ich im Folgenden beschreibe.

Wenn man eine schwachsaure Lösung von salpeter- oder schwefelsaurem Kupfer mit Jodkalium und schwefliger Säure versetzt, so scheidet sich das Kupfer fast quantitativ in Form von weissem Kupferjodür ab und die überstehende Flüssigkeit ist vollkommen farblos. Das Kupferjodür setzt sich, sobald die Umsetzung vollendet ist, in, besonders wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, sehr kurzer Zeit schön ab, lässt sich gut filtriren und mit schwach schwefelsaurem Wasser rasch auswaschen. Beispielsweise kann das aus 10 g zu erhaltende Kupferjodür bequem im Laufe einer Stunde gefällt, filtrirt und ausgewaschen werden. Sind Arsen und Antimon zugegen, so bleibt ersteres bei dem Ausfällen des Kupferjodürs ganz, letzteres, wenn man Weinsäure zusetzt, zum grössten Theil in Lösung. Eine geringe Menge des Antimons geht jedoch in den grossen Niederschlag von Kupferjodür ein und kann aus demselben nur sehr allmählig ausgewaschen werden. Zwei Portionen je 10 g chemisch reinen Kupfers wurden in Salpetersäure gelöst und die

*) Hampe S. Preuss. Zeitschrift für Berg-Hütten- und Salinenwesen Bd. XXI.

**) Journal f. prakt. Chemie Bd. 61 S. 105 Ann. des mines 1853, 3. Lieferung pag. 641.

schwach saure Lösung mit soviel einer vorher mit Weinsäure präparirten Antimonlösung versetzt, dass jede 30 mg Antimon enthielt. Das Kupferjodür wurde nun, wie oben beschrieben, ausgefällt und, nachdem die überstehende farblose Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen war, im Becherglase durch Decantation sechsmal mit grösseren Mengen Wasser ausgewaschen. Eine Antimonbestimmung im Filtrat ergab 26,9 resp. 25,4 mg. Der Niederschlag enthielt also noch verhältnissmässig viel Antimon. Durch sechsmaliges Wiederholen der Decantation gelang es aus dem Kupferjodür noch 2,3 resp. 3,4 mg Antimon auszuwaschen. Trotzdem war der Niederschlag aber immer noch antimonhaltig, und erst durch sehr langes fortgesetztes Auswaschen war es möglich, die letzten Spuren daraus zu entfernen.

Wenn es sonach auch möglich ist nach dieser Methode das Antimon schliesslich ganz in Lösung zu erhalten, so ist doch der Umstand, dass man sehr lange auswaschen, also sehr grosse Wassermengen anwenden muss, recht misslich. Dieser Uebelstand nun lässt sich, wie ich gefunden habe, leicht beseitigen, wenn man der Kupferlösung vor dem Zusatz des Jodkalium etwas Fluorkalium zusetzt. Es gelingt dann, auch wenn man den Zusatz von Weinsäure ganz unterlässt, schon in kurzer Zeit das Antimon aus dem Kupferjodür auszuwaschen. Dieses Verhalten wird wohl, wie ich annehme, davon herrühren, dass sich statt des Antimonjodürs sehr leicht lösliches Antimonfluorür — Fluorkalium bildet, das durch Wasser nicht zersetzt wird und auch keine Neigung hat, mit dem Kupferjodür auszufällen.

Zwei so angestellte Versuche mit je 10 g Kupfer, dem nach dem Auflösen in Salpetersäure je 30 mg Antimon*) und 150 mg Fluorkalium zugesetzt wurden, lieferten nach Ausfällung und mehrmaligem Auswaschen des Kupferjodürs

*) Eine gemessene Menge Antimonpentachlorid wurde im Literkolben mit 3 g Fluorkalium und mit Wasser bis zur Marke versetzt. Von der Mischung wurden je 50 cc, die also 150 mg Fluorkalium und, wie eine direkte Antimonbestimmung ergab, 30 mg Antimon enthielten, zu der Kupferlösung hinzugebracht.

ein Filtrat, aus welchem 29,6 resp. 29,2 mg Antimon erhalten wurden. Es lassen sich somit sehr befriedigende Resultate erzielen.

Zur Bestimmung von geringen Mengen Antimons im Handelskupfer schlage ich nun folgendes, durch viele Versuche als praktisch bewährtes Verfahren ein.

10 g Kupfer werden mit 50 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 gelöst; die Lösung wird in einem grösseren Becherglase auf 200—300 cc verdünnt und nach Zusatz von 150 mg aufgelöstem Fluorkalium mit Jodkalium und schwefliger Säure versetzt. Man bewirkt die Abscheidung des Kupferjodürs zweckmässig zunächst in der Kälte und verfährt so, dass man die zur Ausfällung des Kupferjodürs erforderliche Menge Jodkalium*) nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen und dazwischen abwechselnd schweflige Säure hinzufügt, damit das in Freiheit gesetzte Jod sofort wieder in Jodwasserstoffsäure (Kupferjodür) übergeführt wird. Gegen Schluss der Operation, wenn das Kupferjodür sich abzusetzen beginnt, muss man mit dem Zusatz von Jodkalium vorsichtig sein und überhaupt einen Ueberschuss vermeiden, weil sich sonst wieder Kupferjodür auflöst. Man bringt nun das Becherglas auf ein kochendes Wasserbad und lässt es dort stehen, bis, was meistens nach 10 Minuten geschehen ist, der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat**). Die überstehende Flüssigkeit, die meistens farblos und nur selten etwas grünlich-gelb gefärbt ist, kann fast vollkommen durch ein Filtrum abgegossen werden. Der Niederschlag wird nun noch 3—4 mal (mit heissem Schwefelsäure haltigem Wasser) im Becherglase durch Decantation ausgewaschen. Man vereinigt das Waschwasser mit dem ursprünglichen Filtrat, entfernt etwa vorhandene schweflige Säure durch Jodlösung und leitet längere Zeit Schwefel-

---

*) Gemäss der Umsetzungsgleichung

$$2\,Cu\,N_2\,O_6 + SO_2 + 4\,K\,J + H\,2\,O =$$
$$Cu_2\,J_2 + SO_3 + 4\,K\,NO_3 + 2\,H\,J$$

sind auf 10g Cu 26,2 g K J zu nehmen.

**) Der Niederschlag verliert dabei sehr an Volumen.

wasserstoff ein. Der Niederschlag der Schwefelmetalle, welcher neben Arsen und Antimon stets etwas Kupfer enthält und eventuell auch etwas Blei und Wismuth enthalten kann, wird auf dem Filter mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gelöst. Die Lösung, nach Zusatz von Weinsäure stark ammoniakalisch gemacht, wird nun vorsichtig mit geringen Mengen verdünntem Schwefelwasserstoffwasser so lange versetzt, bis nach dem Umrühren und gelinden Erwärmen Schwefelkupfer und andere unlösliche Schwefelmetalle sich abgesetzt haben. Dann filtrirt man rasch und trennt und bestimmt in der nun Kupfer freien Lösung Arsen und Antimon nach bekannter Methode.

Druck der „Graphischen Anstalt", Berlin NW., Alt-Moabit 125.